42

N° d'ordre : 409

THÈSE

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX I

POUR OBTENIR LE TITRE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Alain LEVASSEUR

Sur de nouveaux borates à cages d'insertion.

Soutenue le 28 juin 1973, devant la Commission d'Examen :

MM.	P. HAGENMULLER	*Président.*
	M. POUCHARD	*Examinateurs*
	C. FOUASSIER	
	J. FLAHAUT	*Invités.*
	P. CARO	
	H. SCHMID	

— 1973 —

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549623_0028

N° d'ordre : 409

THÈSE

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX I

POUR OBTENIR LE TITRE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Alain LEVASSEUR

Sur de nouveaux borates à cages d'insertion.

Soutenue le 28 juin 1973, devant la Commission d'Examen :

MM.	P. HAGENMULLER	*Président.*
	M. POUCHARD	*Examinateurs*
	C. FOUASSIER	
	J. FLAHAUT	*Invités.*
	P. CARO	
	H. SCHMID	

— 1973 —

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

SUR DE NOUVEAUX BORATES

A CAGES D'INSERTION

Ce travail a été effectué au Service de Chimie Minérale et Structurale de l'Université de Bordeaux I, associé au C. N. R. S., sous la direction de Monsieur le Professeur HAGENMULLER.

Nous exprimons notre profonde gratitude à notre Maître pour l'accueil qu'il nous a réservé, les conseils qu'il nous a prodigués et l'intérêt soutenu qu'il a porté à notre travail.

Monsieur FOUASSIER, Maître de Recherches au C. N. R. S. a dirigé nos recherches. Il a su éveiller en nous le goût de la recherche et nous a toujours fait bénéficier de sa grande expérience et de sa compétence. Il nous a toujours conseillé avec beaucoup de gentillesse et d'efficacité tout au long de ce travail. Nous lui exprimons notre profonde reconnaissance.

Monsieur le Professeur POUCHARD a bien voulu juger notre travail. Qu'il nous soit permis de lui adresser nos plus vifs remerciements.

Monsieur le Professeur FLAHAUT de la Faculté de Pharmacie de Paris et Monsieur CARO, Directeur de Recherches au C. N. R. S., ont bien voulu nous faire l'honneur de participer à notre Jury de thèse. Nous les prions de bien vouloir agréer l'expression de notre respectueuse reconnaissance.

Qu'il nous soit permis d'adresser nos remerciements à Monsieur SCHMID de l'Institut Battelle de Genève pour les conseils compétents qu'il nous a prodigués et l'honneur qu'il nous fait de participer à notre Jury de thèse.

Enfin nos remerciements s'adressent à tous nos camarades du laboratoire, chercheurs et techniciens pour le dévouement et le concours

précieux et amical qu'ils ont apportés à la réalisation de ce travail.

Notre reconnaissance s'adresse particulièrement à
D. LLOYD et B. ROUBY pour leur amicale collaboration à ce travail.

A Monsieur le Professeur HAGENMULLER

Hommage de ma profonde
et respectueuse reconnaissance.

A Monsieur Claude FOUASSIER

Témoignage de ma sincère amitié.

A mes parents

A ma femme

A ma fille

A toux ceux qui me sont chers,

Témoignage de ma profonde affection.

SOMMAIRE

INTRODUCTION

CHAPITRE I : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I-1 Analyse radiocristallographique..... 7
I-2 Analyse chimique..... 7
I-3 Détermination des densités..... 8
I-4 Détermination structurale..... 8
I-5 Mesure de la susceptibilité magnétique.... 10
I-6 Résonance Mössbauer..... 10
I-7 Mesures optiques..... 10

CHAPITRE II : LES SYSTEMES B_2O_3-MO-MZ
(M = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd ; Z = S, Se, Te)

II-1 Modes de préparations..... 13
II-1-1 Produits de départ..... 13
II-1-2 Méthodes de synthèse..... 14

II-2 Les boracites à anions divalents et l'hydroxoboracite de manganèse..... 15
II-2-1 Remarques préliminaires : déplacements atomiques lors des transformations allotropiques au sein des boracites $M_3B_7O_{13}X$..... 15
II-2-2 Résultats obtenus..... 18
II-2-3 Etude cristallographique de la boracite Cd-S..... 20
a) Préparation des cristaux
b) Données cristallographiques
c) Déplacements cadmium-soufre

II-2-4 Etude Mössbauer..... 24
II-2-5 L'hydroxoboracite de manganèse..... 24
II-2-6 Propriétés magnétiques des boracites de manganèse..... 27
II-3 Les sodalites..... 27

CHAPITRE III : LES SYSTEMES B_2O_3-Li_2O-LiX (X = Cl, Br)

III-1 Modes de préparations..... 33
III-2 Etude radiocristallographique..... 35
III-3 Etude structurale de la phase $Li_4B_7O_{12}Cl$.. 36
III-3-1 Préparation des cristaux..... 36
III-3-2 Données cristallographiques..... 36
III-3-3 Détermination de la structure..... 37
III-3-4 Description de la structure..... 38
a) Réseau bore-oxygène
b) positions des atomes de lithium

CHAPITRE IV : LES SYSTEMES B_2O_3-MO-MX_2
(M = Ca, Sr, Ba, Eu, Pb ; X = Cl, Br)

IV-1 Travaux antérieurs..... 44
IV-2 Modes de préparations..... 44
IV-2-1 Produits de départ..... 44
IV-2-2 Méthodes de synthèse..... 45
IV-3 Résultats obtenus..... 46
IV-4 Etude structurale de la phase $Ca_2B_5O_9Br$.. 47
IV-4-1 Préparation des cristaux..... 47
IV-4-2 Données cristallographiques..... 47

IV-4-3 Détermination de la structure..... 48

IV-4-4 Description de la structure..... 49

IV-4-5 Discussion..... 50

IV-5 Etude comparative des phases $M_2B_5O_9X$. 52
(M = Ca, Sr, Ba, Eu, Pb ; X = Cl, Br)

IV-6 Propriétés physiques..... 53

IV-6-1 Propriétés magnétiques des phases $Eu_2B_5O_9X$ (X = Cl, Br)..... 53

IV-6-2 Propriétés diélectriques des phases $M_2B_5O_9X$ (M=Ca, Sr, Ba, Eu, Pb ; X = Cl, Br)..... 53

IV-6-3 Propriétés luminescentes des phases $M_{2-x}Eu_xB_5O_9X$ (M = Ca, Sr, Ba ; X = Cl, Br)..... 54

a) Remarques préliminaires

b) Etude de la luminescence à température ambiante

c) Etude de la luminescence à 77 K

CONCLUSIONS GENERALES

BIBLIOGRAPHIE

ANNEXE

De nombreux aluminosilicates (appartenant à la famille des tectosilicates) sont constitués par un assemblage tridimensionnel de tétraèdres AlO_4 ou SiO_4 formant de vastes cavités. Celles-ci sont occupées par un anion (chlore, soufre, sulfate, carbonate...) entouré octaédriquement ou tétraédriquement par des cations mono- ou divalents (sodium, calcium, etc...). Citons notamment la sodalite $Na_4(AlSiO_4)_3Cl$, la cancrinite $Na_6Ca\,(Al_6Si_6O_{24})CO_3,\ 3H_2O$, les scapolites $M_4Al_3Si_9O_{24}X$ (M = Na, Ca ; X = Cl, SO_4, CO_3...).

Ce type de composés se rencontre beaucoup plus rarement parmi les borates ; seuls étaient connus à l'état naturel la boracite $Mg_3B_7O_{13}Cl$ et l'hilgardite $Ca_2B_5O_9Cl, H_2O$.

La boracite a fait l'objet cependant de nombreux travaux dès la seconde moitié du XIXème siècle. C'est sur des cristaux de boracite qu'a été observé pour la première fois une transformation allotropique réversible (1). C. FRIEDEL, J. et P. CURIE ont d'ailleurs utilisé les deux variétés allotropiques pour démontrer l'existence de la pyro- et de la piézoélectricité (2, 3).

La synthèse de la boracite fut réalisée dès cette époque par G. ROUSSEAU et H. ALLAIRE (4, 5). Une série de composés homologues fut également obtenue par ces auteurs par substitution du magnésium par le zinc, le cadmium, le manganèse, le nickel, le cobalt ou le fer, du chlore par le brome ou l'iode.

Longtemps sujette à discussion (6, 7) la formule $Mg_3B_7O_{13}Cl$ proposée en 1928 par J. GRUNER (8) devait être confirmée lors de la dé-

termination de la structure par diffraction X par T. ITO, N. MORIMOTO et R. SADANAGA en 1951 (9). Ces auteurs ont étudié la variété basse température orthorhombique sur un monocristal de $Mg_3B_7O_{13}Cl$ et la variété haute température cubique à partir des spectres de poudre obtenus à l'aide d'une chambre de haute température. Malgré la valeur élevée du coefficient de reliabilité (R = 0,23 pour la variété orthorhombique) cette étude a permis de donner une description approchée du réseau des boracites tel qu'il est actuellement connu.

Les caractères structuraux de la variété orthorhombique permettant d'envisager l'existence de propriétés ferroélectriques, de nombreuses études diélectriques ont alors été entreprises (10, 11, 12). Elles ne furent pas concluantes, vraisemblablement en raison de l'utilisation de champs trop faibles.

En 1965 H. SCHMID mettait au point une méthode de préparation des boracites sous forme de monocristaux par transport chimique (13). Peu après il montrait que certaines boracites avaient la particularité de comporter simultanément des propriétés ferroélectriques et ferromagnétiques (14, 15).

La plupart des boracites ont été mises en évidence sous trois formes allotropiques, respectivement rhomboédrique, orthorhombique et cubique à température croissante (16, 17). Malgré le nombre élevé de publications qu'allait engendrer la découverte de H. SCHMID, ce n'est que très récemment qu'une description précise des structures des boracites a été publiée, en 1972 lorsque E. DOWTY et J.R. CLARK ont repris l'étude de la structure de la forme orthorhombique de $Mg_3B_7O_{13}Cl$ (18). Ces auteurs ont également déterminé celle de la variété rhomboédrique sur un cristal d'éricaïte, minéral de composition voisine de $Fe_{2,6}Mg_{0,4}B_7O_{13}Cl$.

Dans les trois variétés les atomes de bore (B_I et B_{II}) et les

12/13 des atomes d'oxygène (O_{II}) forment un squelette tridimensionnel covalent qui constitue deux types de cavités A et C. La figure 1 donne une projection de ce réseau sur le plan xOy avec indication des cotes des oxygènes .
- Dans la cavité A se place le 13ème atome d'oxygène (O_I) entouré de quatre atomes de bore (B_{II}).
- Dans la cavité C sont disposés des octaèdres XM_6 (X : halogène, M : cation divalent) ; ceux-ci sont liés par des sommets communs dans les trois directions de l'espace (fig. 2a) formant ainsi un sous-réseau de type anti-ReO_3. Chaque cation divalent est situé à l'intérieur d'un octaèdre de coordinence formé par quatre atomes d'oxygène et deux atomes d'halogène (fig. 2b).

Les dimensions des cavités A et C sont très supérieures à la taille des ions ou des motifs insérés. Dans la variété cubique qui se forme à haute température l'oxygène O_I et l'halogène occupent le centre des cavités. Dans les variétés orthorhombique et rhomboédrique en revanche ils subissent des déplacements en direction de certains des cations voisins de manière à établir avec eux des liaisons de longueurs voisines de celles habituellement observées.

Les distorsions qui en résultent coïncident pour les variétés orthorhombique et rhomboédrique avec des propriétés ferroélectriques (14, 15). A basse température la plupart des boracites présentent en outre un ordre antiferromagnétique auquel se superpose dans le cas du fer, du cobalt, du nickel et du cuivre une composante ferromagnétique (19, 20). L'apparition de cet ordre s'explique par des interactions de superéchange M-X-M. Pour un même cation divalent les températures d'ordre magnétique et le champ coercitif s'élèvent du chlore à l'iode plus polarisable, les températures de Curie paramagnétiques et les susceptibilités à température donnée décroissant au contraire au fur et à mesure que les interactions se renforcent (tableau I) (20).

Cette coexistence de la ferroélectricité et du ferromagnétisme a suscité durant les dernières années un très vif intérêt qui a incité de nombreux

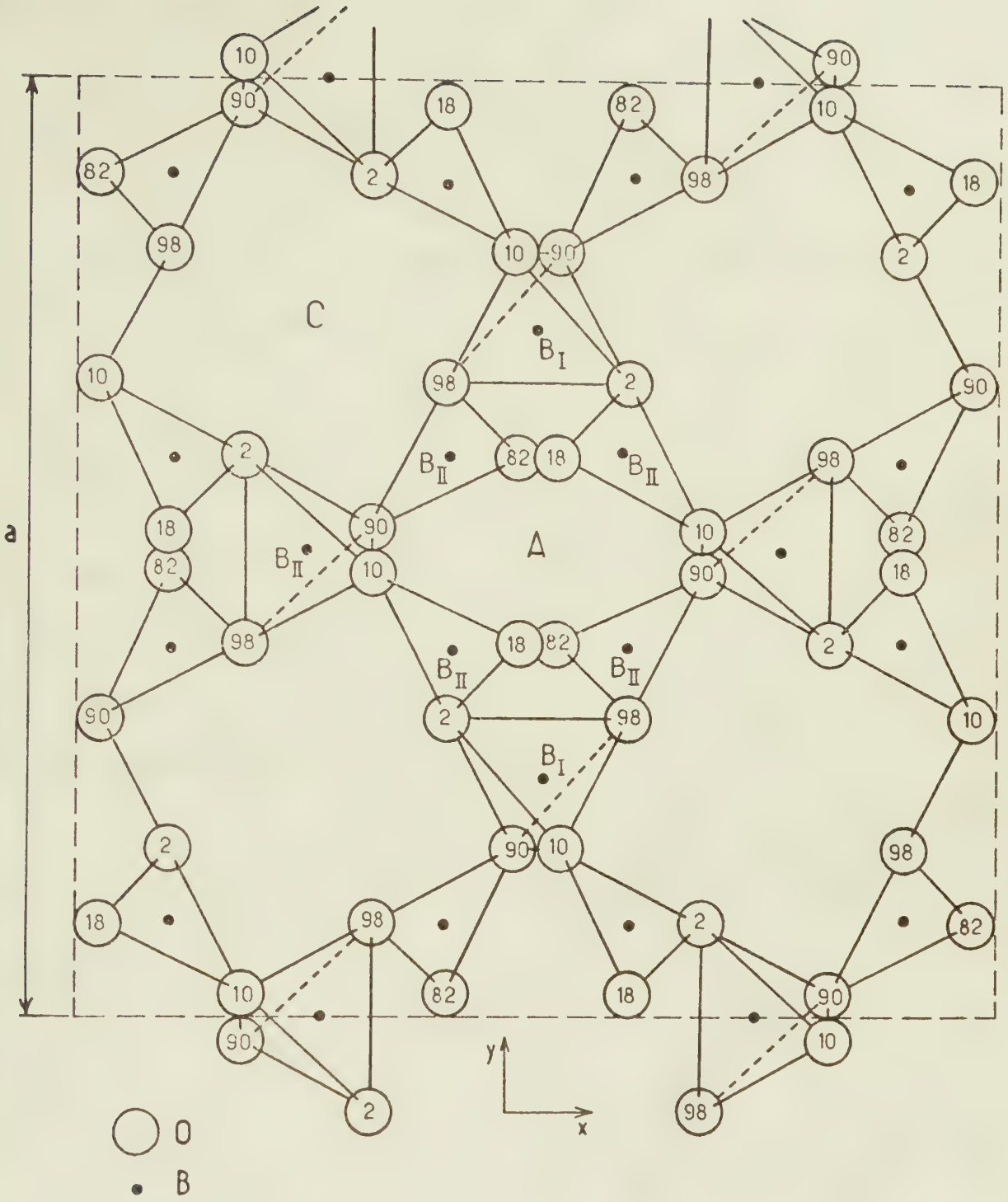


Fig. 1 Vue partielle du réseau bore _ oxygène

(les coordonnées réduites des atomes d'oxygène sont multipliées par 100)

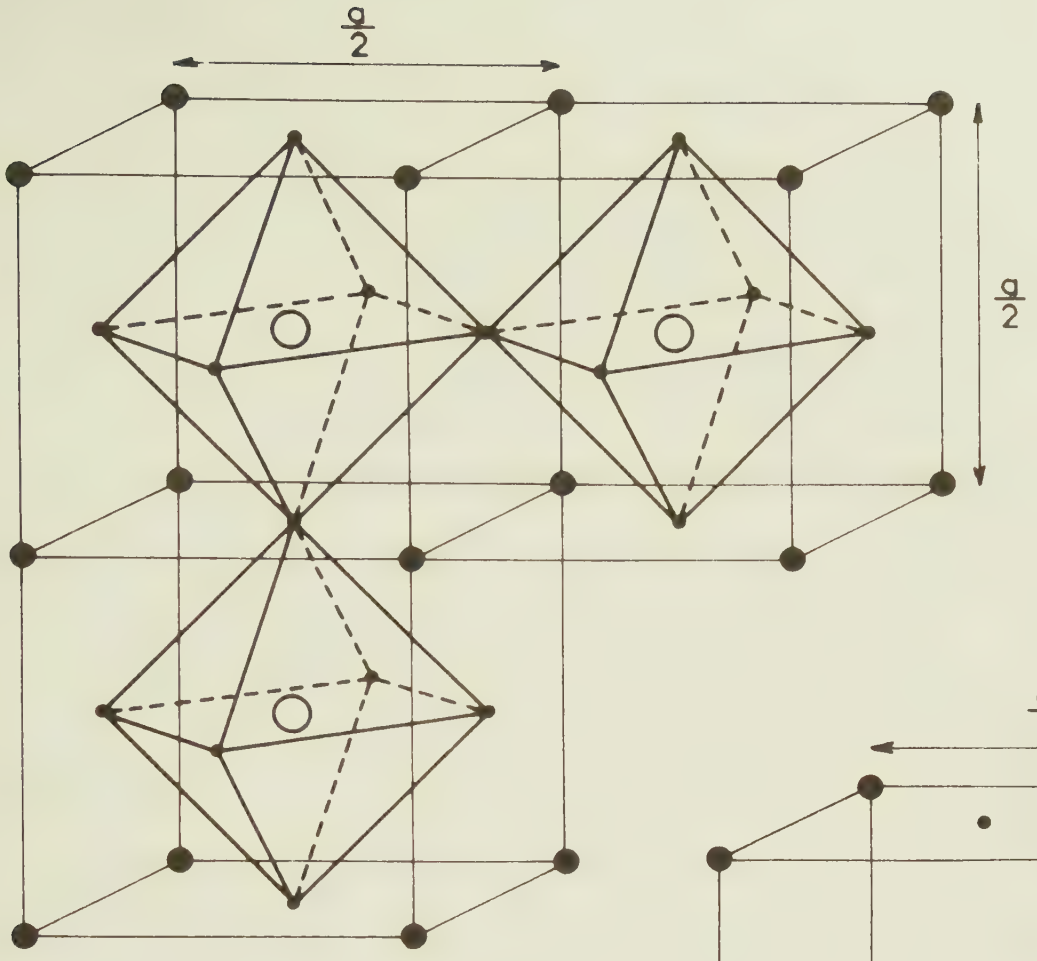


Fig. 2a Coordinence de l'halogène au sein des cavités C(octaèdres XM_6)

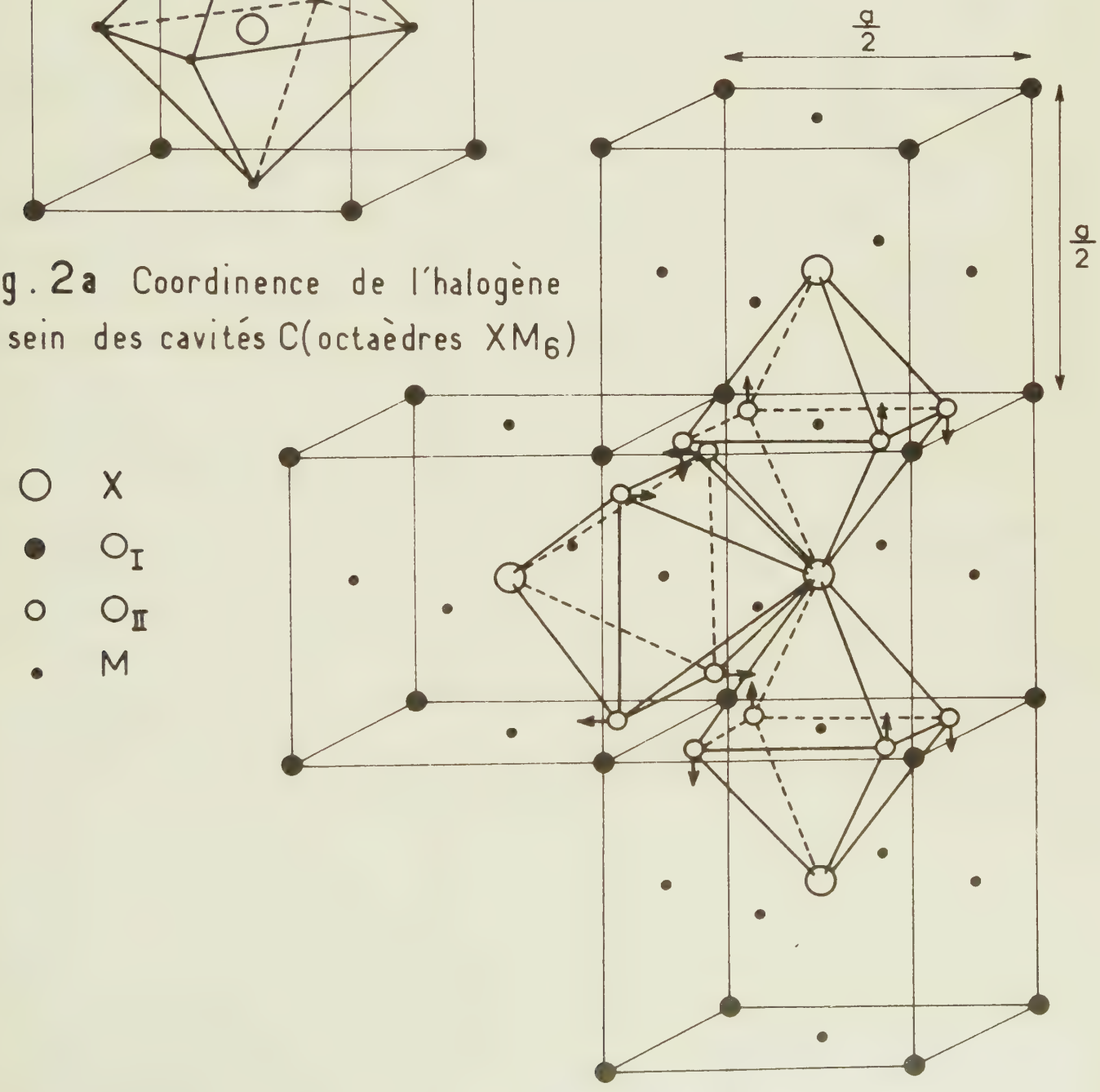


Fig. 2b Coordinence du cation divalent

TABLEAU I

Caractéristiques magnétiques des boracites (20)

Boracites	Température de Curie paramagnétique (en K)	Température de Néel (en K)	Champ coercitif à 4,2 K (œ)	$\chi \times 10^2$ pour un ion - g 293 K
$Cr_3B_7O_{13}Cl$	- 31	25	0	8,9
$Cr_3B_7O_{13}Br$	- 95	50	0	8,4
$Cr_3B_7O_{13}I$		95	0	6,3
$Fe_3B_7O_{13}Cl$	- 16	11,5	170	12,5
$Fe_3B_7O_{13}Br$	- 34	15	1500	11,7
$Fe_3B_7O_{13}I$	- 110	30	9500	9,9
$Ni_3B_7O_{13}Cl$	- 14	15	300	5,4
$Ni_3B_7O_{13}Br$	- 31	40	400	5
$Ni_3B_7O_{13}I$		64		3,5

chercheurs à étudier les boracites à l'aide de techniques très variées.

C'est ainsi que B. HEINRICH et J. ZÍTKOVÁ ont tenté d'interpréter la variation de la susceptibilité magnétique de la boracite $Ni_3B_7O_{13}I$ (21) et ont proposé une structure magnétique pour la variété orthorhombique (22). T. MIYASHITA et T. MURAKAMI ont étudié l'effet Faraday sur cette même boracite (23). V. DVOŘÁK et J. PETZELT ont interprété les propriétés diélectriques au voisinage des points de transformations à l'aide de la théorie de LANDAU (24, 25, 26). H. SCHMID s'est intéressé plus particulièrement à l'observation et à l'interprétation des domaines ferroélectriques (27, 28). J. KOBAYASHI, I. MIZUTANI, H. SCHMID et H. SCHACHNER ont étudié au moyen d'un dispositif de diffraction X de haute précision les déformations de la maille lors des diverses transformations (29). J. FOUSEK, F. SMUTNY, C. FRENZEL et E. HEGENBARTH ont examiné l'influence de la pression sur ces transformations (30). Les spectres optiques ont fait l'objet d'études de la part de E. DORMANN (31), de R. V. PISAREV, S. D. PROKHOROVA et G. T. ANDREEVA (32, 33, 34) et de J. KOBAYASHI (35). Un effet alexandrite et un thermodichroïsme ont été observés (13). Les spectres R. P. E. (36, 37, 38, 39), R. M. N. (40, 41), Mössbauer (16) ont également été analysés. Les caractéristiques en tant que doubleurs de fréquence ont été mesurées par G. KELLER (42) et l'anisotropie optique étudiée par J. PASTRŇÁK et L. E. CROSS (43, 44).

L'intérêt des propriétés présentées par les boracites nous a incité à rechercher de nouvelles familles de composés comportant comme celles-ci un anion volumineux inséré au sein du réseau bore-oxygène.

Dans la première partie de ce travail nous avons donc entrepris de remplacer l'halogène dans les boracites $M_3B_7O_{13}X$ par des atomes ou groupements de dimensions voisines. Le soufre, le sélénium, le tellure et le groupement hydroxyle répondaient à ces caractéristiques. Aucune donnée antérieure

n'ayant été publiée sur les systèmes B_2O_3-MO-MZ (M = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd ; Z = S, Se, Te) une étude systématique en a été effectuée. Deux familles de composés ternaires inédites, apparentées respectivement aux boracites et aux sodalites, ont ainsi été obtenues. Quelques tentatives de préparation d'hydroxoboracites ont également été effectuées. L'influence des substitutions sur les propriétés magnétiques a été étudiée.

Nous avons entrepris ensuite la recherche de boracites d'éléments monovalents, phases qui n'avaient jamais été mises en évidence jusqu'ici. Des boracites de lithium ont été isolées. Nous en avons effectué une étude structurale sur monocristal.

Les études antérieures avaient essentiellement porté sur les systèmes B_2O_3-MO-MX_2, dans lesquels M était un élément de transition. Dans une troisième partie nous avons exploré les systèmes comportant un élément divalent plus volumineux (calcium, strontium, baryum, europium, plomb). Une nouvelle famille d'halogénoborates appartenant à un type structural inédit a été isolée. Nous avons étudié quelques propriétés de ces nouveaux matériaux susceptibles de conduire à des applications.

CHAPITRE I

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I - 1 ANALYSE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE

L'analyse radiocristallographique sur poudre a généralement été effectuée à l'aide d'un spectrogoniomètre Philips utilisant le rayonnement $K\alpha$ d'un tube à anticathode de cuivre.

Lorsque les coefficients massiques d'absorption étaient trop élevés, nous avons utilisé des spectres Debye-Scherrer obtenus avec le rayonnement $K\alpha$ du fer.

I - 2 ANALYSE CHIMIQUE

Tous les composés ont été dosés après attaque par l'acide chlorhydrique.

1 - Dosage des halogènes

Les halogènes ont été dosés gravimétriquement sous forme d'halogénures d'argent.

2 - Dosage du soufre

Après attaque chlorhydrique du composé, l'hydrogène sulfuré est entraîné par un courant d'azote vers des barboteurs contenant de l'eau oxygénée ammoniacale ; il est alors oxydé en sulfate et dosé par gravimétrie sous forme de $BaSO_4$.

3 - Dosage du bore

Le bore est dosé potentiométriquement par la soude sous forme d'acide borique H_3BO_3. Après neutralisation de l'acide chlorhydrique on abaisse le pH avec le d-mannitol jusqu'au voisinage de 3, 5. Le complexe H_3BO_3-d-mannitol formé qui possède une fonction acide forte unique est alors dosé.

4 - Dosage du lithium

Le lithium a été dosé à l'aide d'un spectrophotomètre de flamme Eppendorf. La teneur des cristaux en lithium a été déterminée par absorption atomique.

5 - Dosage des cations divalents

Les éléments de transition et les éléments alcalino-terreux ont été dosés par complexométrie avec l'E. D. T. A., le plomb par gravimétrie en milieu acétique sous forme de chromate.

I - 3 DETERMINATION DES DENSITES

Les mesures de densité ont été réalisées par détermination de la poussée hydrostatique que subit l'échantillon plongé dans un liquide de densité connue selon une méthode mise au point au laboratoire par L. RABARDEL, M. POUCHARD et P. HAGENMULLER (45). Le liquide utilisé est l'orthophtalate de diéthyle.

I - 4 DETERMINATION STRUCTURALE

La mesure des intensités a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre automatique ENRAF NONIUS CA D 3. Schématiquement l'appareil comprend trois parties :

1 - Une armoire de commande contenant le générateur haute tension, un ordinateur PDP8, ainsi que l'appareillage électronique nécessaire au fonctionnement.

2 - L'ensemble de mesure (fig. 3) comprenant :

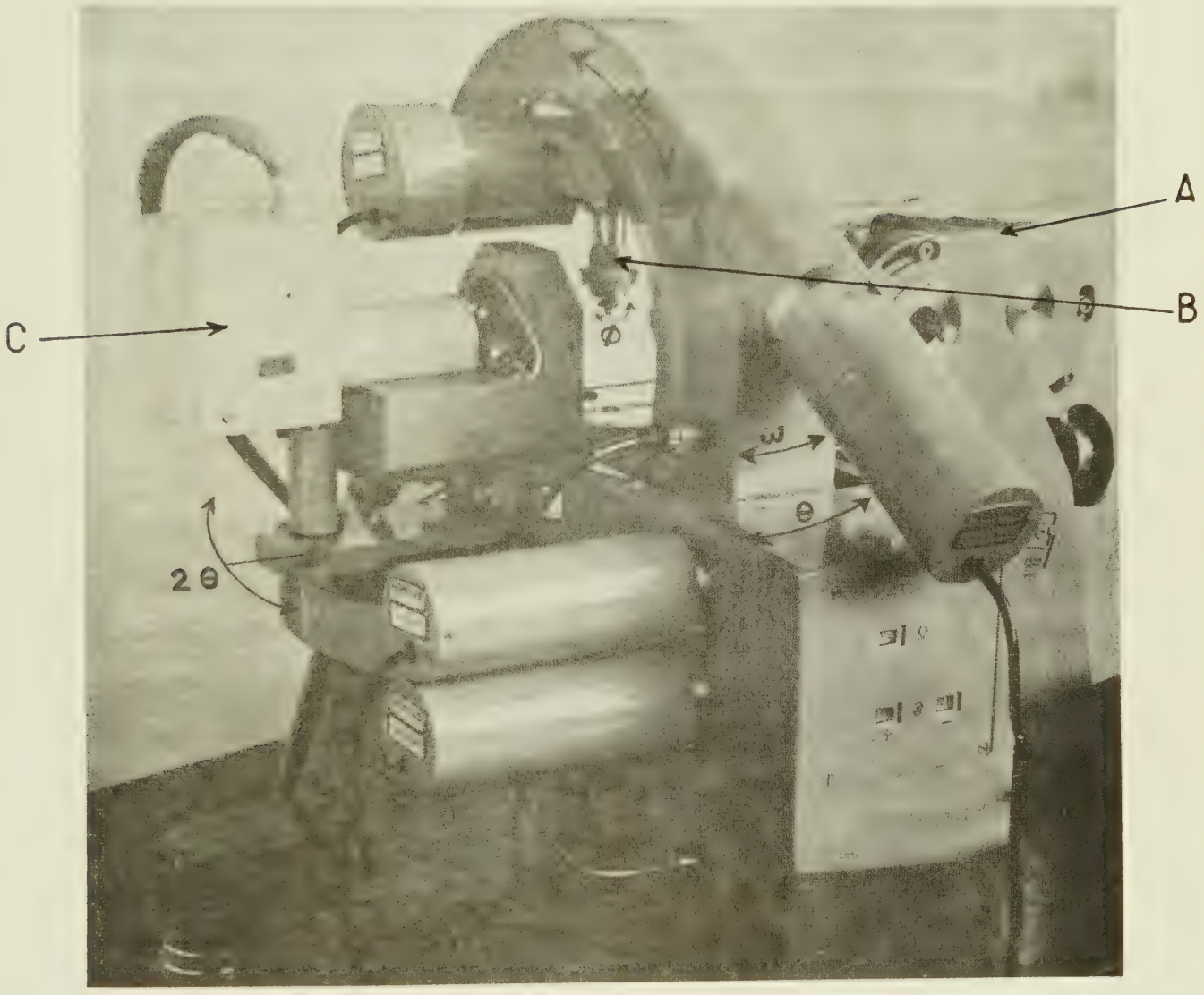


Fig. 3 Ensemble de mesure du diffractomètre automatique

A - Une source de rayons X avec un monochromateur à lame graphite

B - Une tête goniométrique possédant trois degrés de liberté :

$$0 \leqslant \phi \leqslant 360°$$
$$-2° \leqslant \chi \leqslant 92°$$
$$-15° \leqslant \theta \leqslant 72°$$

C - Un compteur à scintillation avec ses filtres atténuateurs.

3 - Un pupitre Télétype permettant la lecture de bandes perforées et l'impression automatique des résultats.

Le cristal, monté sur une tête goniométrique, est centré à l'aide d'un microscope solidaire de l'appareil.

Technique de mesure

Les intensités intégrées sont mesurées par "balayage θ -2 θ " : le compteur est animé d'une vitesse double de celle du cristal. Le fond continu de part et d'autre de la réflexion est mesuré pendant un temps 2 t' et la réflexion elle-même pendant un temps t tel que $\frac{t}{2t'} = 1$.

Toutes les données ont été traitées à l'aide d'un ordinateur I. B. M. 360/44.

Les programmes de correction des intensités par le facteur de Lorentz-polarisation, de calcul des fonctions de Patterson et de Fourier, d'affinement par la méthode des blocs diagonaux et des distances interatomiques ont été mis au point au laboratoire par M. SAUX et J. GALY. Nous avons utilisé pour la phase finale de nos calculs une version du programme d'affinement par matrice complète de W. R. BUSING, K. O. MARTIN et H. A. LEVY (46).

I - 5 SUSCEPTIBILITE MAGNETIQUE

La mesure des susceptibilités magnétiques a été effectuée avec une balance type FARADAY pour des températures supérieures à 77 K.

De 4 K à 77 K nous avons utilisé un magnétomètre à échantillon vibrant de type FONER.

Ces appareils ont été mis au point par M. POUCHARD.

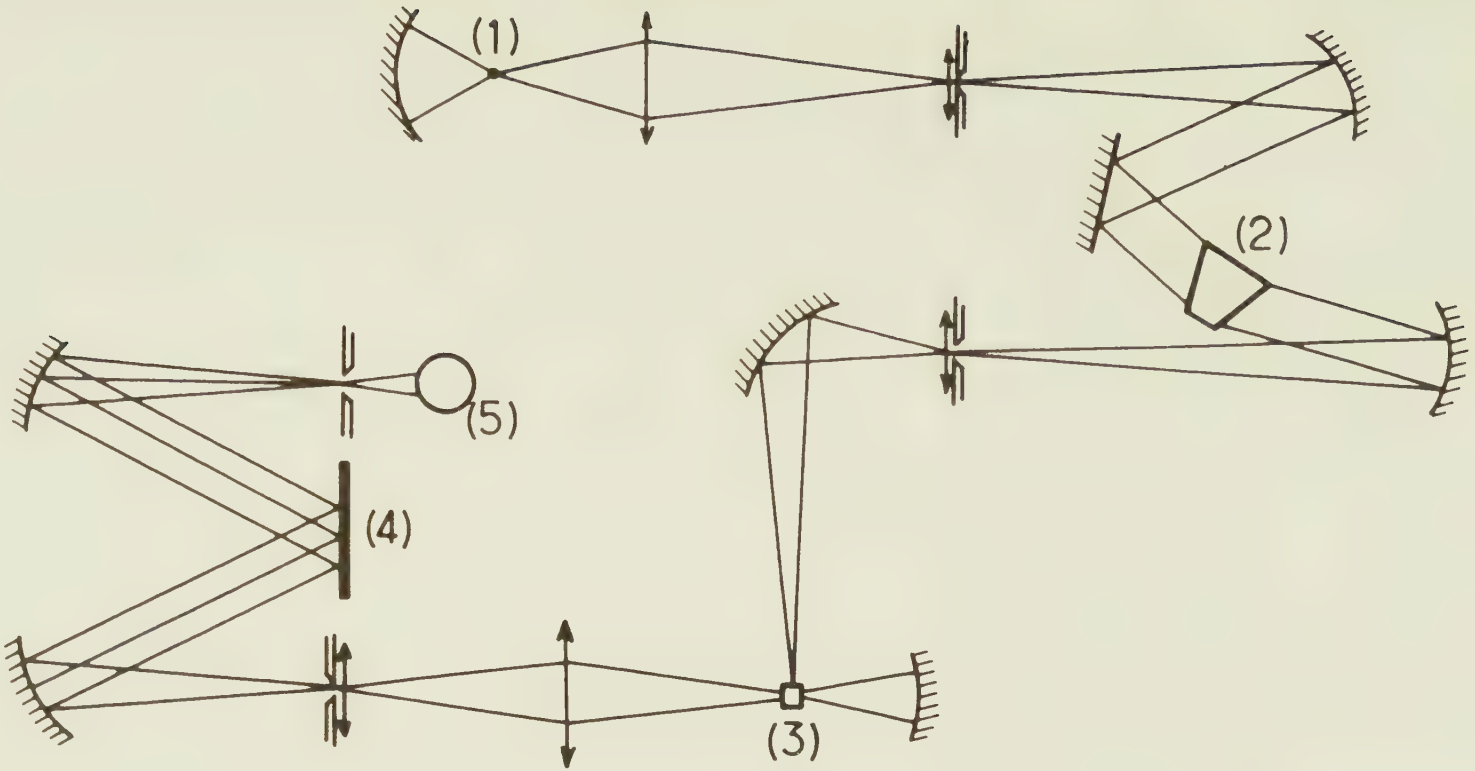
I - 6 RESONANCE MOSSBAUER

Le spectre Mössbauer a été fourni par un spectromètre "Elscint" fonctionnant suivant le mode multiéchelle, utilisant une source de radiocobalt et un analyseur 400 canaux "Intertechnique". Nous avons utilisé des concentrations en fer de 8,3 mg/cm^2.

I - 7 MESURES OPTIQUES

Les mesures optiques ont été effectuées au laboratoire avec un spectrofluorimètre JOBIN et YVON comportant (fig. 4) :

- une source lumineuse : c'est une lampe à arc concentré dans le xénon qui émet dans un domaine de longueur d'onde très étendu allant de 2000 à 10 000 Å (1)
- un monochromateur d'excitation à prisme qui sélectionne le faisceau excitateur (2)
- un porte-échantillon réalisé au laboratoire (3)
- un monochromateur à réseau qui permet de disperser la radiation émise par l'échantillon avec un pouvoir de résolution de 20 000 (4)



1 _ Source lumineuse

2 _ Monochromateur d'excitation (prisme)

3 _ Echantillon

4 _ Monochromateur de fluorescence (réseau)

5 _ Photomultiplicateur

Fig. 4 Schéma du fluorimètre

- un photomultiplicateur (5)
- un enregistreur

Le fluorimètre permet, soit d'effectuer l'étude spectrale de la lumière émise par un échantillon soumis à une radiation de longueur d'onde fixe (spectre d'émission), soit de mesurer l'intensité de la lumière émise par un échantillon excité par des radiations de longueurs d'onde variables (spectre d'excitation). Equipé d'un cryostat muni d'une résistance chauffante qui permet de stabiliser la température, cet appareil permet de faire des mesures entre 77 et 300 K.

CHAPITRE II

LES SYSTEMES B_2O_3-MO-MZ

(M = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd ;
Z = S, Se, Te)

II - 1 MODES DE PREPARATIONS

II - 1 - 1 Produits de départ

- Oxydes

L'anhydride borique B_2O_3 est un produit commercial titrant 99,999 %. Comme il est légèrement hygroscopique, il est nécessaire de le traiter à 300°C sous vide dynamique, de le conserver et de le manipuler en boîte à gants.

Les oxydes ZnO, CdO et MgO sont des produits commerciaux ; ils sont calcinés avant emploi sous courant d'azote anhydre à 500°C. Les oxydes MnO et CoO sont obtenus respectivement par décomposition du carbonate $Mn(CO_3)_2$ et de l'oxyde Co_3O_4, le premier à 680°C sous courant d'hydrogène désoxygéné, le second à 950°C sous courant d'azote U. L'oxyde ferreux, ou plus exactement le mélange oxyde + Fe qui correspond à la composition stœchiométrique, est préparé par traitement du mélange correspondant de fer pulvérulent et d'oxyde Fe_2O_3 en tube de silice scellé sous vide à 900°C. Une trempe énergique permet d'éviter la dismutation lors du refroidissement.

- Sulfures

Les sulfures de zinc et de cadmium sont des produits commerciaux, ceux de manganèse et de cobalt sont préparés par action du soufre sur les métaux correspondants en tubes de verre "vycor" scellés sous vide ; la préparation du sulfure MnS s'effectue à 500°C en présence d'un excés de soufre, distillé ultérieurement à 400°C sous vide, celle du sulfure CoS à 650°C à partir d'un mélange de cobalt et de soufre rigoureusement stœchiométrique afin d'éviter la formation du sulfure Co_8S_9. Les sulfures de magnésium et de fer sont obtenus par passage d'un courant d'hydrogène sulfuré soigneusement desséché et désoxygéné sur les métaux portés respectivement à 650 et 900°C. Les produits obtenus sont soumis après broyage à un recuit effectué dans les condi-

tions mêmes de la préparation.

- Séléniures et tellurures

Les séléniures et les tellurures sont préparés par synthèse directe à partir d'un mélange de métal pulvérulent et de sélénium ou de tellure en quantités stœchiométriques. Les produits obtenus sont soumis après un broyage minutieux à un recuit prolongé.

II - 1 - 2 Méthodes de synthèse

Le mélange des produits de départ est réalisé en boîte à gants. Les réactions s'effectuent en nacelle d'or sous gaz inerte ou en tube de silice scellé sous vide lorsque la volatilisation de l'un des constituants est à craindre.

Les oxydes MO réagissent sur B_2O_3 au voisinage de 500°C avec formation de borates. L'action des chalcogénures MZ sur les mélanges de borates ainsi formés débute au-dessus de 900°C, température à laquelle les borates sont partiellement ou totalement à l'état liquide. La différence de densité entre borates et chalcogénures tend à les séparer en deux couches distinctes. Cette absence d'homogénéité explique que les phases ternaires obtenues soient généralement accompagnées de borates et de chalcogénures résiduels que plusieurs recuits successifs entrecoupés de broyages ne permettent pas d'éliminer totalement.

Les températures de préparation varient avec la nature de la phase préparée ; elles sont inférieures d'environ trente degrés à la température de fusion.

Les méthodes de purification sont basées :

- soit sur la forte inertie chimique des boracites et des sodalites : des lavages successifs par des solutions d'acide borique ou d'acide acétique

bouillantes permettent alors la solubilisation de certains borates et de certains chalcogénures.

- soit sur la volatilité des impuretés : ainsi le sulfure de cadmium est-il éliminé par traitement sous vide de 10^{-3} torr à 760°C ; le borate $Zn_4(BO_2)_6O$ et le sulfure de zinc à 980°C.

II - 2 LES BORACITES A ANIONS DIVALENTS ET L'HYDROXOBORACITE DE MANGANESE.

II - 2 - 1 Remarques préliminaires : déplacements atomiques lors des transformations allotropiques au sein des boracites $M_3B_7O_{13}X$

Contrairement à un usage assez répandu en France nous appellerons trigonal le système cristallin caractérisé par la présence d'un axe ternaire. Pour tous les groupes de ce système nous pouvons utiliser le prisme à base hexagonale pour décrire la structure.

Nous réserverons le terme rhomboédrique à la classe de ce système caractérisée par l'existence de réflexions -h +k +l = 3n (groupe R). Dans ce cas seulement la maille peut avoir la forme d'un rhomboèdre.

Conformément à l'usage nous désignerons les phases obtenues sous le nom du groupe auquel elles se rattachent par leur structure, suivi des symboles du cation et de l'anion insérés ; ainsi la phase $Mg_3B_7O_{13}Cl$ de symétrie cubique est-elle désignée couramment sous le nom de boracite cubique Mg-Cl.

La plupart des boracites $M_3B_7O_{13}X$ (M étant un élément de transition, X un halogène) existent sous trois formes allotropiques; celles-ci sont

respectivement rhomboédrique ($R3c\text{-}C_{3v}^{6}$), orthorhombique ($Pca2_1\text{-}C_{2v}^{5}$) et cubique ($F\bar{4}3c\text{-}T_d^5$).

Le tableau II donne par exemple les températures de transition des boracites de fer, déterminées par effet Mössbauer (16).

TABLEAU II

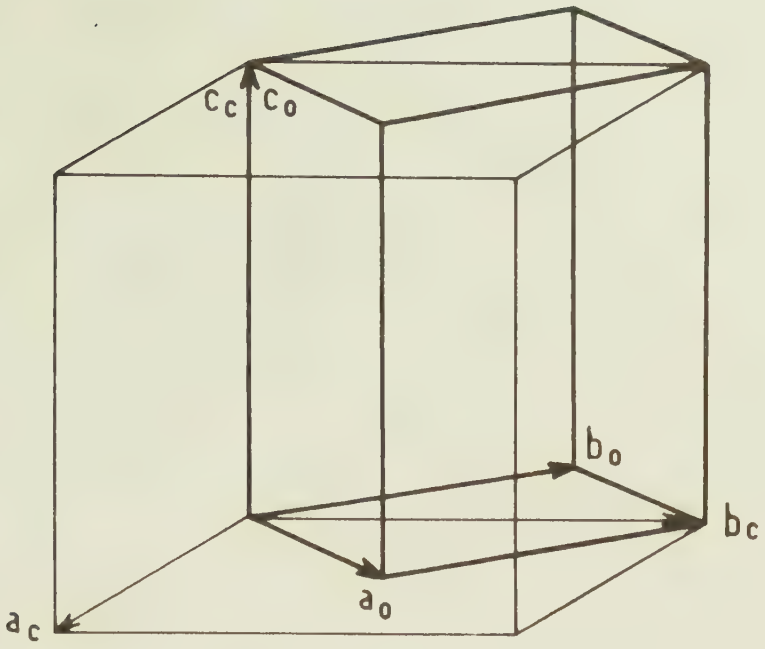
Températures de transition (en K)

Boracites	rhomboédrique ⇌ orthorhombique	orthorhombique ⇌ cubique
Fe-Cl	520	607
Fe-Br	405	499
Fe-I	185	345

La figure 5 montre les relations entre la maille cubique et les mailles orthorhombique et rhomboédrique.

Dans la variété cubique l'oxygène O_I occupe le centre du site A (fig. 1) il est le sommet commun de 4 pyramides d'oxygènes à base triangulaire, l'atome de bore B_{II} s'écartant légèrement du centre de la base (fig. 6a). La distance $B_{II}\text{-}O_I$: 1,72 Å est ainsi très supérieure à celle observée habituellement dans les tétraèdres BO_4 (1,50 Å) (9).

Dans les réseaux orthorhombique et rhomboédrique l'oxygène O_I se déplace vers trois des atomes de bore voisins qui sont alors au centre de tétraèdres réguliers, le quatrième atome de bore B_{II} comportant une coordinence triangulaire (fig. 6b). Dans ces deux variétés les distances bore-oxygène sont très voisines de celles habituellement observées (18).

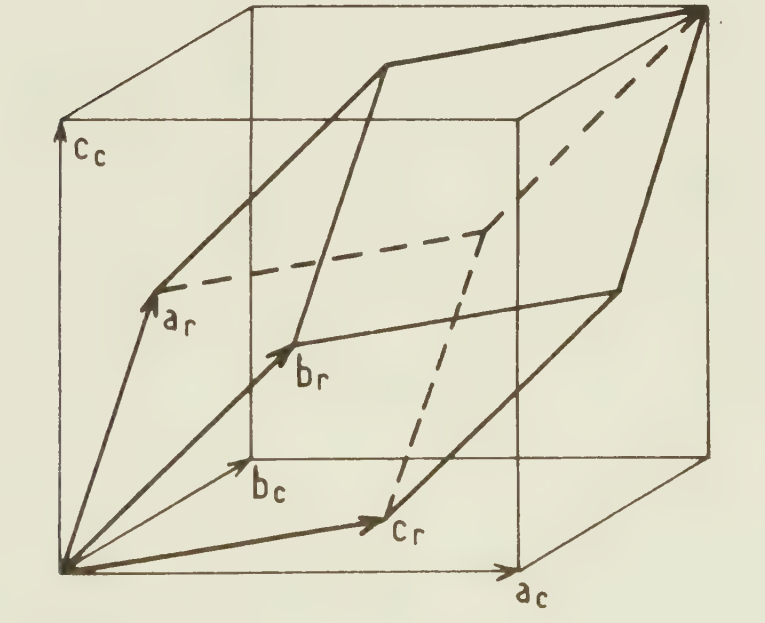


$$\vec{a_o} = \frac{1}{2}\vec{a_c} + \frac{1}{2}\vec{b_c}$$

$$\vec{b_o} = -\frac{1}{2}\vec{a_c} + \frac{1}{2}\vec{b_c}$$

$$\vec{c_o} = \vec{c_c}$$

$$\left[\begin{array}{l} a_o = b_o = \dfrac{a_c}{\sqrt{2}} \\ \\ c_o = a_c \end{array}\right.$$



$$\vec{a_r} = \frac{1}{2}(\vec{b_c} + \vec{c_c})$$

$$\vec{b_r} = \frac{1}{2}(\vec{c_c} + \vec{a_c})$$

$$\vec{c_r} = \frac{1}{2}(\vec{a_c} + \vec{b_c})$$

$$\left[\begin{array}{l} a_r = \dfrac{a_c}{\sqrt{2}} \\ \\ \alpha = 60° \end{array}\right.$$

Fig. 5 Relations entre la maille cubique et les mailles orthorhombique et rhomboédrique

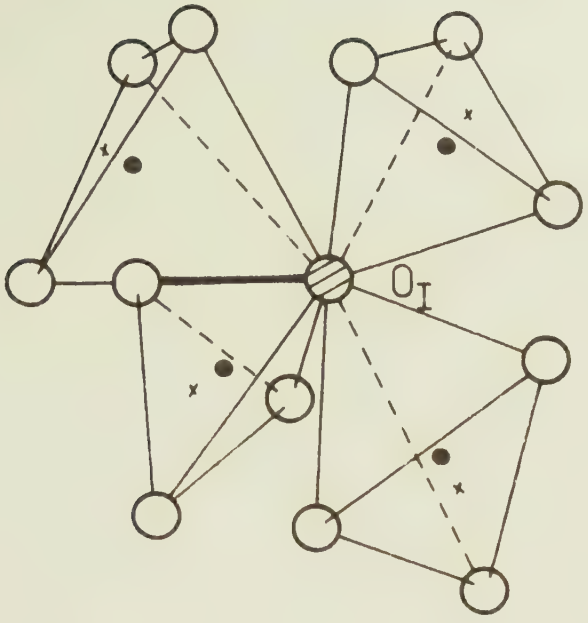


Fig. 6 a

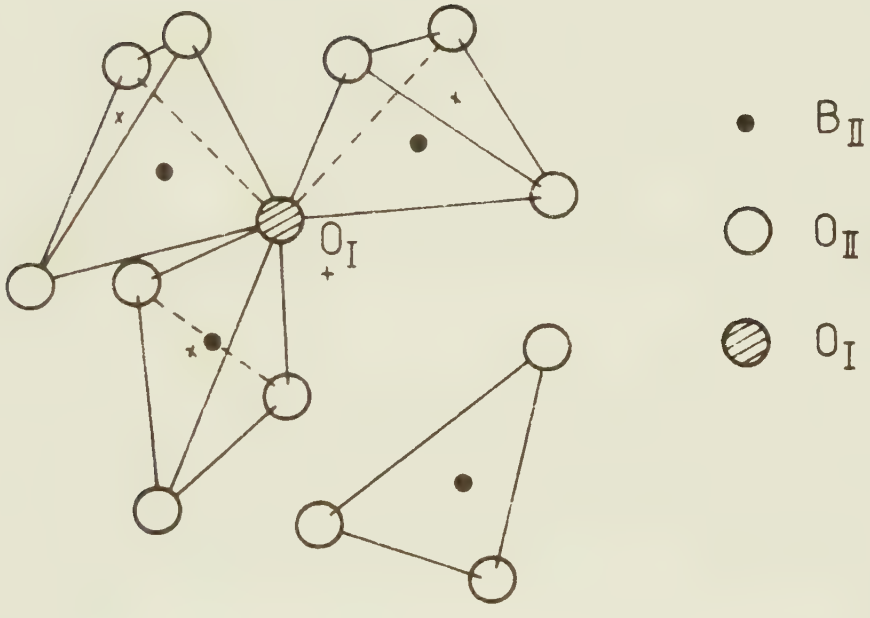


Fig. 6 b

Environnement de l'oxygène O_I dans les variétés cubique (6a), orthorhombique et rhomboédrique (6b)

Dans la cavité C (fig. 1) se placent, comme nous l'avons vu précédemment, des octaèdres XM_6 (X = halogène, M = cation divalent). Réguliers dans la variété cubique, ces octaèdres subissent des déformations dans les deux autres variétés. Les cations se déplacent toujours parallèlement aux arêtes de la maille cubique. Suivant la direction de leur déplacement ils peuvent être répartis en trois sous-réseaux distincts.

Les déplacements atomiques dans le réseau rhomboédrique sont représentés à la figure 7a. Dans ce cas au sein de chacun des sous-réseaux tous les déplacements s'effectuent selon la même direction, les halogènes se déplaçant suivant l'axe ternaire, en sens contraire de la résultante des déplacements cationiques.

Les déplacements relatifs au sein d'un octaèdre XM_6 sont représentés à la figure 8.

La figure 7b donne les déplacements observés dans le réseau orthorhombique. Au sein de deux sous-réseaux les déplacements s'effectuent antiparallèlement tandis que dans le troisième, parallèle à l'axe z, tous les atomes se déplacent dans le même sens.

Dans ce cas également les atomes d'halogène se déplacent dans la direction de l'axe ternaire du cube avec un mouvement résultant opposé à celui des cations (fig. 8).

Les répercussions sur le réseau covalent sont très faibles et les changements structuraux ne sont souvent pas décelables sur spectre de poudre.

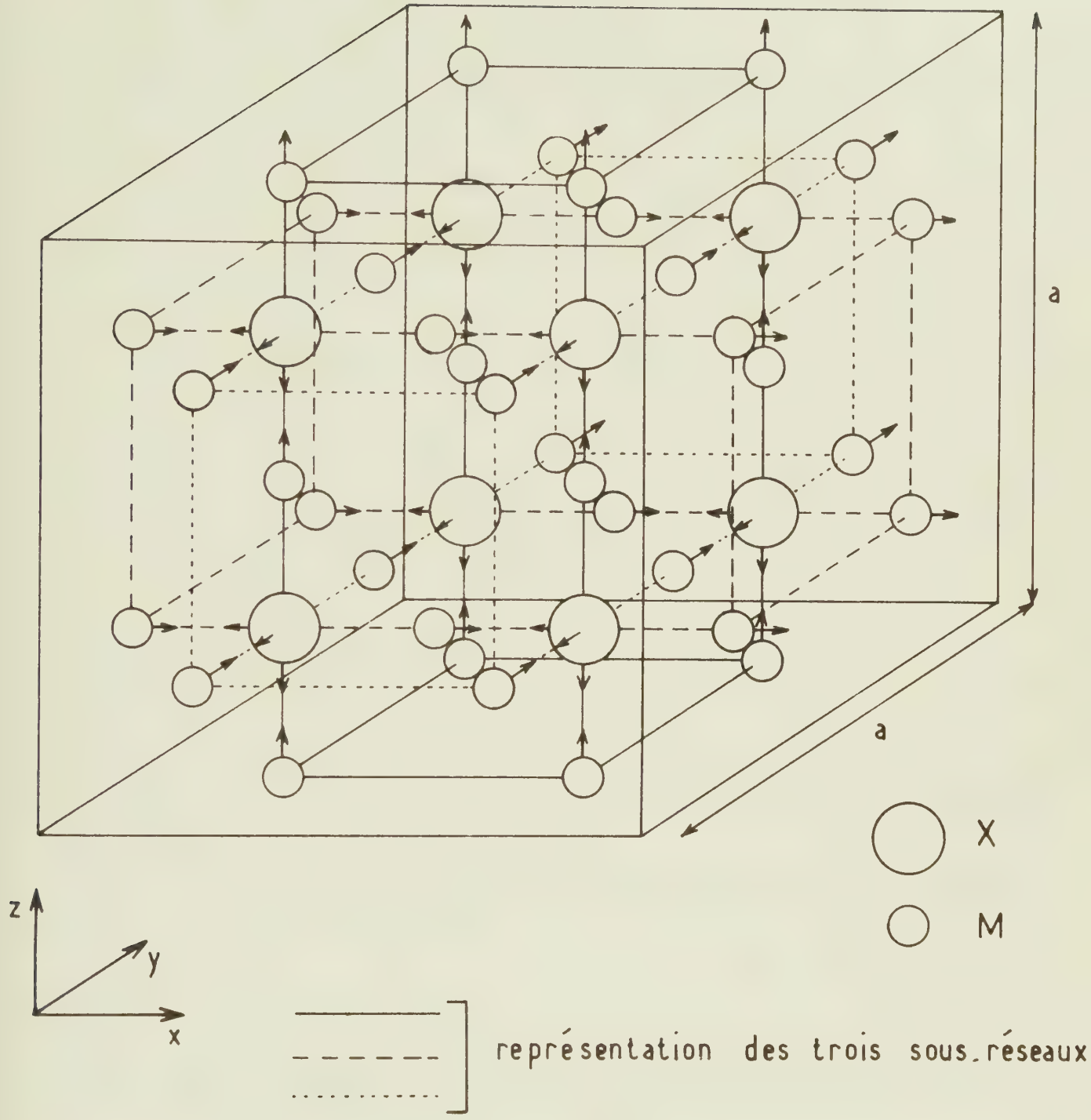


Fig. 7 a Déplacements des cations divalents et des atomes d'halogène dans la variété rhomboédrique par rapport aux positions occupées dans la variété cubique (selon H. SCHMID (17))

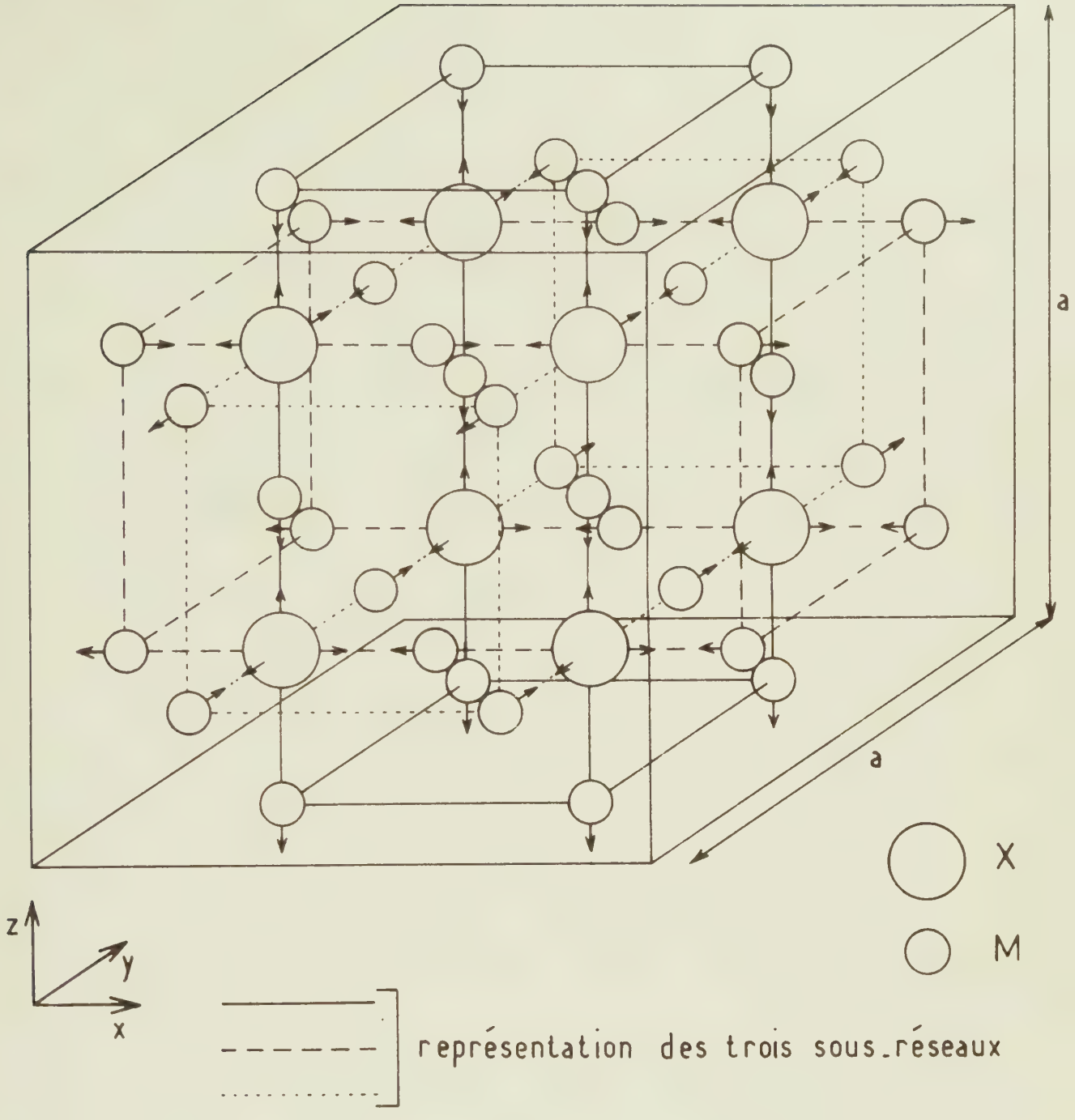


Fig. 7 b Déplacements des cations divalents et des atomes d'halogène dans la variété orthorhombique par rapport aux positions occupées dans la variété cubique (selon H. SCHMID (17))

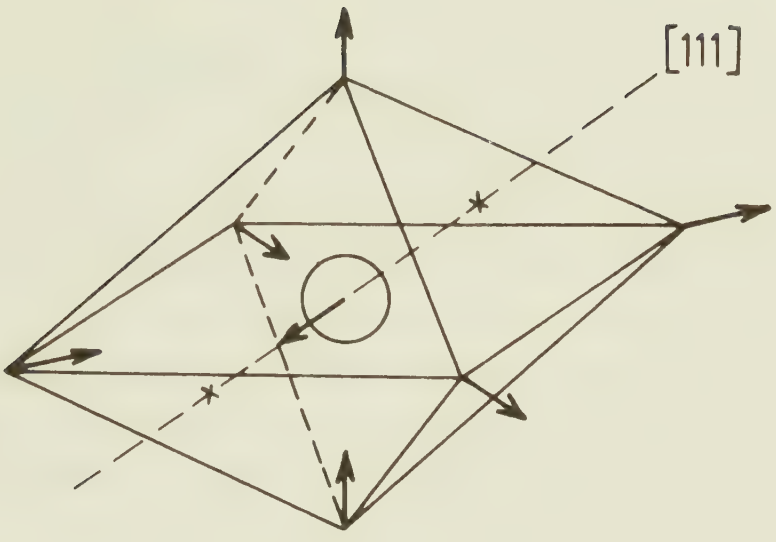


Fig. 8 Déplacements relatifs des atomes dans un octaèdre XM_6 au sein des réseaux rhomboédrique et orthorhombique

II - 2 - 2 Résultats obtenus

L'étude des systèmes B_2O_3-MO-MZ a permis de mettre en évidence huit phases ternaires apparentées aux boracites. Avec le soufre ont été obtenues les phases relatives au magnésium, au manganèse, au fer et au cadmium ; avec le sélénium les phases comportant les mêmes cations à l'exception du magnésium ; avec le tellure seule une boracite de manganèse a pu être mise en évidence. Il semble que plus la taille de Z est grande, moins les phases contenant des petits cations sont stables, la coordinence de Z tendant alors à devenir quatre plutôt que six dans la mesure où la liaison est plus covalente.

Les diffractogrammes des boracites chalcogénées présentent une grande analogie avec ceux de leurs homologues halogénées. Ils s'indexent avec les extinctions caractéristiques du groupe cubique $F\bar{4}3c$. Dans le tableau IIIa ont été rassemblés les paramètres des mailles cubiques.

Le dépouillement et l'indexation des spectres X sont donnés en annexe (tableaux I à VIII).

La substitution de deux atomes de chlore par un atome de soufre dans une boracite impose l'apparition d'une lacune anionique. Seules peuvent être envisagées des lacunes de soufre (ou de sélénium ou de tellure) et d'oxygène O_I qui, comme nous l'avons vu, se distingue des 12 autres atomes d'oxygène par sa mobilité.

Les dosages montrent que la teneur en chalcogène est toujours voisine de 0,85 atome par groupement boracite. Les lacunes affectent donc simultanément les deux anions Z et O_1, elles correspondent à la formule structurale :

$$M_3B_7O_{12}\,(O_{1/2+x}\square_{1/2-x})(Z_{1-x}\,\square_x) \quad \text{avec } x \simeq 0,15$$

TABLEAU III A

Paramètres (en Å) de la maille pseudo-cubique des boracites M-Z

M \ Z	Cl	S	Se	Te
Mg	12,070 ± 0,004 (47)	12,097 ± 0,001		
Mn	12,248 ± 0,005 (47)	12,269 ± 0,003	12,300 ± 0,003	12,366 ± 0,005
Fe	12,177 ± 0,007 (47)	12,146 ± 0,003	12,175 ± 0,005	
Cd	12,49 (48)	12,484 ± 0,004	12,498 ± 0,005	

TABLEAU III B

Températures de fusion des boracites chalcogénées

Boracites	Mg - S	Mn - S	Mn - Se	Mn - Te	Fe - S	Fe - Se	Cd - S	Cd - Se
t °C	1090 ± 5	1000 ± 5	940 ± 5	900 ± 5	940 ± 5	880 ± 5	990 ± 5	880 ± 5

Les résultats de l'analyse chimique relative à la boracite Mg-S sont rassemblés au tableau IV.

TABLEAU IV

	Mg	B	S	O
% expér.	19,3 ± 0,1	19,4 ± 0,1	7,3 ± 0,1	54,0 ± 0,3
% théor.	19,28	20,00	7,20	53,52

La réaction de formation s'écrit :

$$7\,B_2O_3 + 4,3\,MO + 1,7\,MZ \longrightarrow 2\,M_3B_7O_{12,65}Z_{0,85}$$

Les phases obtenues présentent une grande inertie chimique. Leurs points de fusion sont rassemblés au tableau IIIb.

Nous n'avons jamais pu mettre en évidence d'abaissement de symétrie sur les spectres de poudre. Ce résultat ne saurait nous surprendre. Nous avons vu en effet que dans le cas des boracites halogénées, malgré l'ampleur des déplacements des ions insérés, les déformations de la maille sont souvent trop faibles pour être décelées en raison de la rigidité du réseau bore-oxygène. Nous avons donc entrepris une étude sur monocristal afin de préciser la structure de l'une au moins de ces phases et mettre en évidence d'éventuels déplacements ferroélectriques.

II - 2 - 3 Etude cristallographique de la boracite Cd-S

a) Préparation des cristaux

La trop faible volatilité des sulfures n'a pas permis d'utiliser la méthode de transport mise au point par H. SCHMID pour les boracites halogénées (13). Nous avons pu obtenir cependant des cristaux de la boracite Cd-S en la portant à 950°C dans un tube de silice scellé sous vide. Les monocristaux se forment par sublimation dans la partie froide du tube. Ce sont de fines aiguilles incolores de section triangulaire, dont la longueur peut atteindre plusieurs centimètres.

b) Données cristallographiques

Nous avons utilisé un monocristal prismatique de 0, 1 mm de hauteur dont la base est un triangle équilatéral de 0, 08 mm de côté.

L'étude des clichés de Bragg et de Weissenberg montre qu'en fait cette phase cristallise dans le système trigonal.

La condition d'extinction : $h\bar{h}01 : l = 2n$ caractérise le groupe $P3c1 - C_{3v}^{3}$.

Les mesures ont porté sur 468 réflexions indépendantes satisfaisant au critère $I \geqslant 2\sigma$ (I).

Le coefficient d'absorption linéaire du cristal étant seulement de $60\ cm^{-1}$ pour la radiation $K\alpha$ du molybdène, la correction d'absorption n'a pas été effectuée.

Nous avons utilisé les facteurs de diffusion du bore et de l'oxygène neutres, du cadmium et du soufre ionisés donnés par D. T. CROMER et J. T. WABER (49).

L'examen des pics les plus intenses de la fonction de Patterson tridimensionnelle nous a permis de placer les atomes de cadmium.

Après quelques cycles de raffinement, en utilisant la méthode des blocs diagonaux, le coefficient de reliabilité $R = \Sigma \left| |kFo| - |Fc| \right| / \Sigma |kFo|$ est de 0,30 (les facteurs d'agitation thermique isotropes étant arbitrairement fixés à 1 $\mathring{A}^2$).

Une synthèse de Fourier tridimensionnelle laisse apparaître la position des atomes de soufre et des 12 atomes d'oxygène O_{II}. Après affinement le coefficient de reliabilité est voisin de 0,13. Une nouvelle synthèse de Fourier ne donne qu'une valeur approximative des coordonnées des atomes de bore et de l'oxygène O_I lacunaire du fait de l'importance des facteurs de diffusion du cadmium et du soufre.

Après intervention de ces atomes dans le calcul, le coefficient de reliabilité prend la valeur R = 0,095. Il s'abaisse à 0,080 après calcul des facteurs d'agitation thermique. A ce stade du calcul le nombre trop élevé de variables (101) devant le nombre de données (468) exclut un affinement plus poussé. Un déplacement arbitraire des atomes de bore ne modifie pratiquement pas le coefficient de reliabilité et affecte assez peu le facteur d'agitation thermique relatif à ces atomes. Il s'avère également impossible dans ces conditions de préciser radiocristallographiquement la teneur en oxygène O_I dans les trois sites lacunaires disponibles.

c) Déplacements cadmium-soufre

Nous avons rassemblé au tableau V les coordonnées réduites et les coefficients d'agitation thermique isotropes avec leurs déviations standards des atomes de cadmium, d'oxygène et de soufre.

TABLEAU V

Coordonnées réduites et coefficients d'agitation thermique isotropes avec leurs déviations standards

Positions		x	y	z	B ($Å^2$)
6 (d)	Cd_1	0,1756 (4)	0,3504 (3)	0,3270	1,19 (2)
6 (d)	Cd_2	0,4708 (4)	0,9446 (3)	0,9733 (1)	0,87 (2)
6 (d)	Cd_3	0,8670 (4)	0,7349 (3)	0,6696 (1)	1,16 (2)
6 (d)	Ox_1	0,406 (3)	0,358 (3)	0,283 (1)	0,8 (3)
6 (d)	Ox_2	0,280 (3)	0,023 (3)	0,445 (1)	0,7 (3)
6 (d)	Ox_3	0,077 (3)	0,387 (3)	0,116 (1)	1,0 (3)
6 (d)	Ox_4	0,345 (3)	0,470 (3)	0,071 (1)	0,9 (3)
6 (d)	Ox_5	0,202 (3)	0,220 (3)	0,406 (1)	0,7 (3)
6 (d)	Ox_6	0,464 (3)	0,146 (3)	0,236 (1)	0,8 (3)
6 (d)	Ox_7	0,348 (3)	0,096 (3)	0,341 (1)	1,0 (3)
6 (d)	Ox_8	0,408 (3)	0,438 (3)	0,181 (1)	1,0 (3)
6 (d)	Ox_9	0,505 (3)	0,317 (3)	0,425 (1)	0,4 (3)
6 (d)	Ox_{10}	0,172 (3)	0,519 (3)	0,249 (1)	0,1 (3)
6 (d)	Ox_{11}	0,149 (3)	0,162 (3)	0,089 (1)	0,2 (3)
6 (d)	Ox_{12}	0,112 (3)	0,324 (3)	0,009 (1)	0,6 (3)
2 (a)	$OxS0$	0	0	-0,012 (3)	1,2 (3)
2 (b)	Ox_{S1}	1/3	2/3	0,661 (5)	1,2 (1)
2 (c)	Ox_{S2}	2/3	1/3	0,315 (4)	1,2 (1)
2 (a)	S 0	0	0	0,230 (1)	1,3 (4)
2 (b)	S 1	1/3	2/3	0,908 (1)	0,8 (9)
2 (c)	S 2	2/3	1/3	0,575 (1)	1,0 (9)

Le réseau oxygéné présente peu de différences avec celui des boracites halogénées, il est cependant plus distordu.

Les octaèdres SCd_6 subissent des déformations importantes. Dans la structure de l'éricaïte rhomboédrique décrite par E. DOWTY et J.R. CLARK (18) tous les octaèdres sont identiques, l'halogène se déplace suivant l'axe ternaire vers l'une des faces de l'octaèdre (fig. 7). Dans la boracite Cd-S, les octaèdres se divisent en trois groupes.

Les déplacements relatifs des atomes de cadmium et de soufre par rapport aux positions atomiques occupées dans les boracites cubiques sont représentés à la figure 9. Les distances et les angles interatomiques au sein de ces octaèdres sont rassemblés au tableau VI.

L'octaèdre A est presque régulier. Les 6 atomes de cadmium s'éloignent de l'atome central. Leur déplacement est très important puisque la distance moyenne cadmium-soufre s'élève à 3,70 Å ; elle serait de 3,12 Å en l'absence de distorsion trigonale.

Inversement dans l'octaèdre B les 6 cations se rapprochent de l'atome de soufre. Trois cadmiums forment des liaisons de 2,57 Å voisines de celles observées dans le sulfure CdS (2,53 Å). Les trois autres distances cadmium-soufre s'élèvent à 2,97 Å.

Les déplacements observés dans l'octaèdre C sont semblables à ceux qui caractérisent la variété rhomboédrique des boracites halogénées : rapprochement de trois atomes de cadmium, éloignement des trois atomes de la face opposée et déplacement du soufre suivant l'axe ternaire en sens contraire de la résultante des déplacements cationiques. La distance du soufre à ses trois proches voisins n'est que de 2,41 Å ; elle s'élève à 3,40 Å pour les trois autres cadmiums.

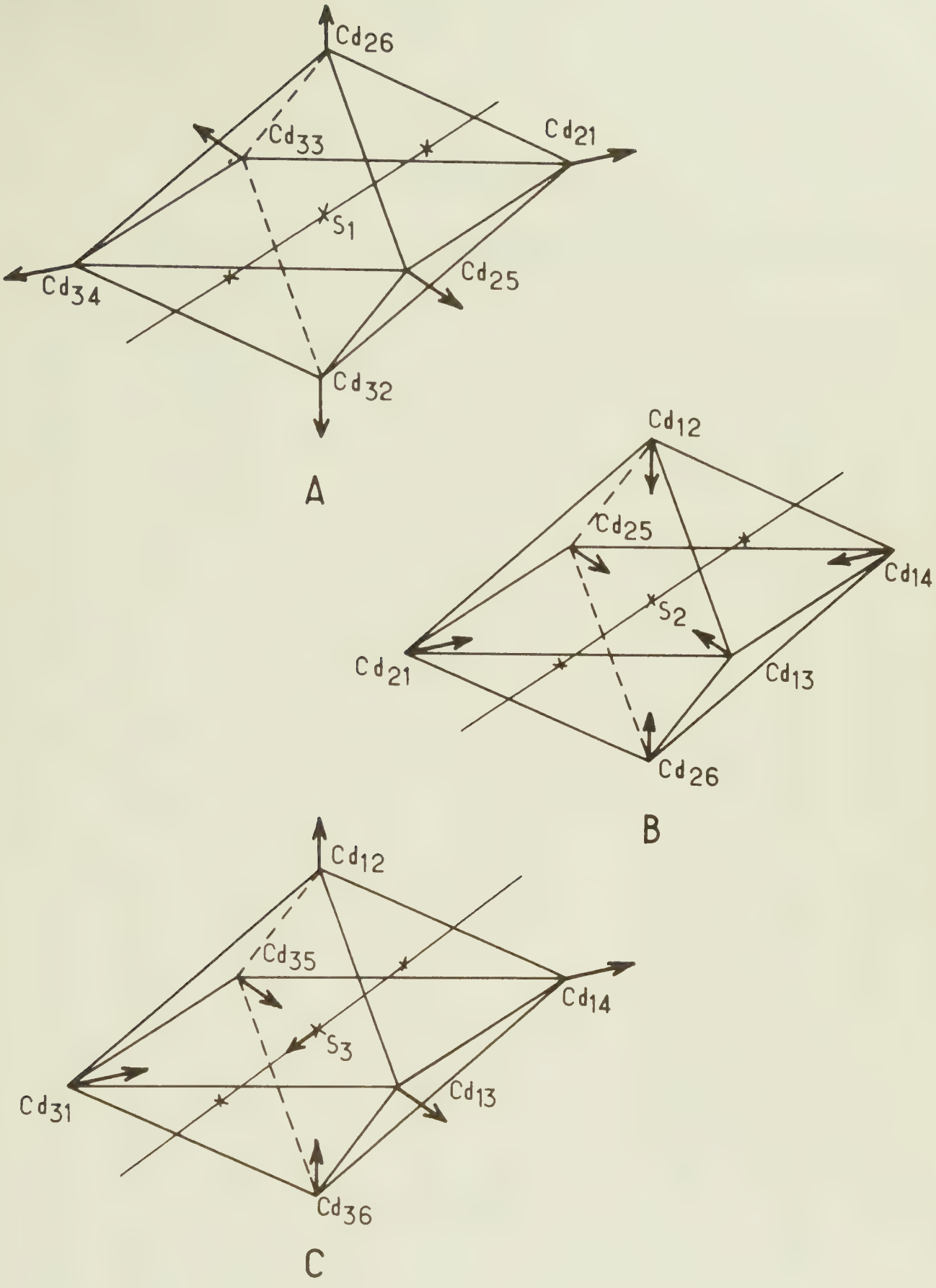


Fig. 9 Déplacements relatifs des atomes de cadmium et de soufre dans la boracite Cd_S étudiée

TABLEAU VI

Distances (en Å) et angles interatomiques dans les octaèdres SCd_6

Octaèdre très peu déformé A

$Cd_{32} - Cd_{33}$	$5,31 \pm 0,01$			$Cd_{32} - S - Cd_{33}$	$91° \pm 2°$
$Cd_{32} - Cd_{34}$	5,31			$Cd_{32} - S - Cd_{34}$	91
$Cd_{32} - Cd_{21}$	5,21			$Cd_{32} - S - Cd_{21}$	90
$Cd_{32} - Cd_{25}$	5,20	$S_1 - Cd_{32}$	$3,70 \pm 0,02$	$Cd_{32} - S - Cd_{25}$	90
$Cd_{33} - Cd_{34}$	5,31	$S_1 - Cd_{33}$	3,70	$Cd_{33} - S - Cd_{34}$	91
$Cd_{33} - Cd_{21}$	5,20	$S_1 - Cd_{34}$	3,70	$Cd_{33} - S - Cd_{21}$	90
$Cd_{25} - Cd_{34}$	5,21	$S_1 - Cd_{21}$	3,68	$Cd_{33} - S - Cd_{26}$	90
$Cd_{25} - Cd_{21}$	5,14	$S_1 - Cd_{25}$	3,68	$Cd_{34} - S - Cd_{25}$	90
$Cd_{26} - Cd_{33}$	5,21	$S_1 - Cd_{26}$	3,68	$Cd_{34} - S - Cd_{26}$	90
$Cd_{26} - Cd_{34}$	5,20			$Cd_{21} - S - Cd_{25}$	89
$Cd_{26} - Cd_{21}$	5,14			$Cd_{21} - S - Cd_{26}$	89
$Cd_{26} - Cd_{25}$	5,14			$Cd_{25} - S - Cd_{26}$	89

Octaèdre peu déformé B

$Cd_{21} - Cd_{25}$	$3,69 \pm 0,01$			$Cd_{21} - S - Cd_{25}$	$92° \pm 2°$
$Cd_{21} - Cd_{13}$	3,91			$Cd_{21} - S - Cd_{26}$	92
$Cd_{26} - Cd_{21}$	3,69			$Cd_{21} - S - Cd_{12}$	89
$Cd_{26} - Cd_{25}$	3,69	$S_2 - Cd_{21}$	$2,57 \pm 0,02$	$Cd_{21} - S - Cd_{13}$	90
$Cd_{26} - Cd_{13}$	3,90	$S_2 - Cd_{25}$	2,57	$Cd_{25} - S - Cd_{26}$	92
$Cd_{26} - Cd_{14}$	3,91	$S_2 - Cd_{26}$	2,57	$Cd_{25} - S - Cd_{12}$	90
$Cd_{12} - Cd_{21}$	3,90	$S_2 - Cd_{12}$	2,97	$Cd_{25} - S - Cd_{14}$	89
$Cd_{12} - Cd_{25}$	3,91	$S_2 - Cd_{13}$	2,97	$Cd_{26} - S - Cd_{13}$	89
$Cd_{12} - Cd_{13}$	4,18	$S_2 - Cd_{14}$	2,97	$Cd_{26} - S - Cd_{14}$	90
$Cd_{12} - Cd_{14}$	4,18			$Cd_{12} - S - Cd_{13}$	90
$Cd_{14} - Cd_{25}$	3,90			$Cd_{12} - S - Cd_{14}$	90
$Cd_{14} - Cd_{13}$	4,18			$Cd_{13} - S - Cd_{14}$	90

TABLEAU VI (suite)

Distances (en Å) et angles interatomiques dans les octaèdres SCd_6

Octaèdre déformé C

$Cd_{12} - Cd_{13}$	$4,65 \pm 0,01$			$Cd_{12} - S - Cd_{13}$	86°
$Cd_{12} - Cd_{14}$	4,65			$Cd_{12} - S - Cd_{14}$	86
$Cd_{12} - Cd_{31}$	4,18	$S_3 - Cd_{12}$	3,40	$Cd_{12} - S - Cd_{31}$	90
$Cd_{12} - Cd_{35}$	4,17	$S_3 - Cd_{13}$	3,40	$Cd_{12} - S - Cd_{35}$	90
$Cd_{13} - Cd_{14}$	4,65	$S_3 - Cd_{14}$	3,40	$Cd_{13} - S - Cd_{14}$	86
$Cd_{13} - Cd_{31}$	4,17	$S_3 - Cd_{31}$	2,41	$Cd_{13} - S - Cd_{31}$	90
$Cd_{35} - Cd_{14}$	4,18	$S_3 - Cd_{35}$	2,41	$Cd_{13} - S - Cd_{36}$	90
$Cd_{35} - Cd_{31}$	3,51	$S_3 - Cd_{36}$	2,41	$Cd_{14} - S - Cd_{35}$	90
$Cd_{36} - Cd_{13}$	4,18			$Cd_{14} - S - Cd_{36}$	90
$Cd_{36} - Cd_{14}$	4,17			$Cd_{31} - S - Cd_{35}$	94
$Cd_{36} - Cd_{31}$	3,51			$Cd_{31} - S - Cd_{36}$	94
$Cd_{36} - Cd_{35}$	3,51			$Cd_{35} - S - Cd_{36}$	94

Les sections de densité électronique et l'observation des facteurs d'agitation thermique des atomes de soufre semblent indiquer que la totalité des lacunes se situerait au niveau de cet octaèdre qui ne serait donc que partiellement occupé. La figure 10 montre la succession des octaèdres SCd_6 dans la maille hexagonale. Nous n'avons représenté que la moitié de ces octaèdres, les autres s'en déduisant par une translation d'une demi-période suivant l'axe z.

Les atomes de cadmium se répartissent dans trois sites cristallographiques. Dans chacun d'entre eux ils sont au centre d'octaèdres formés par quatre atomes d'oxygène et deux atomes de soufre (fig. 11). Si l'environnement oxygéné ne subit que de faibles modifications, en revanche les distances cadmium-soufre varient notablement. L'écart entre les deux liaisons cadmium-soufre, relativement faible dans l'octaèdre I de la figure 11 s'accroît notablement au sein des octaèdres II et III.

Des mesures de constante diélectrique en fonction de la température sur barreaux frittés n'ont pas permis de mettre en évidence un comportement ferroélectrique. Les mesures réalisées dans ces conditions excluent en effet l'emploi de champs intenses en raison du claquage prématuré du barreau. En fait seule l'obtention de monocristaux de dimensions importantes avait permis la mise en évidence des propriétés ferroélectriques des boracites halogénées antérieurement connues, en raison de la valeur élevée du champ coercitif.

Un autre mode de substitution du chlore par le soufre consistait à élever simultanément d'une unité le degré d'oxydation du cation divalent selon un mécanisme $M^{2+} + Cl^- = M^{3+} + S^{2-}$.

En fait toutes les tentatives de préparation de boracites $M_2^{II} M^{III} B_7 O_{13} S$ ont abouti à des échecs, les spectres X des produits obtenus dénotant toujours la formation de borate trivalent MBO_3.

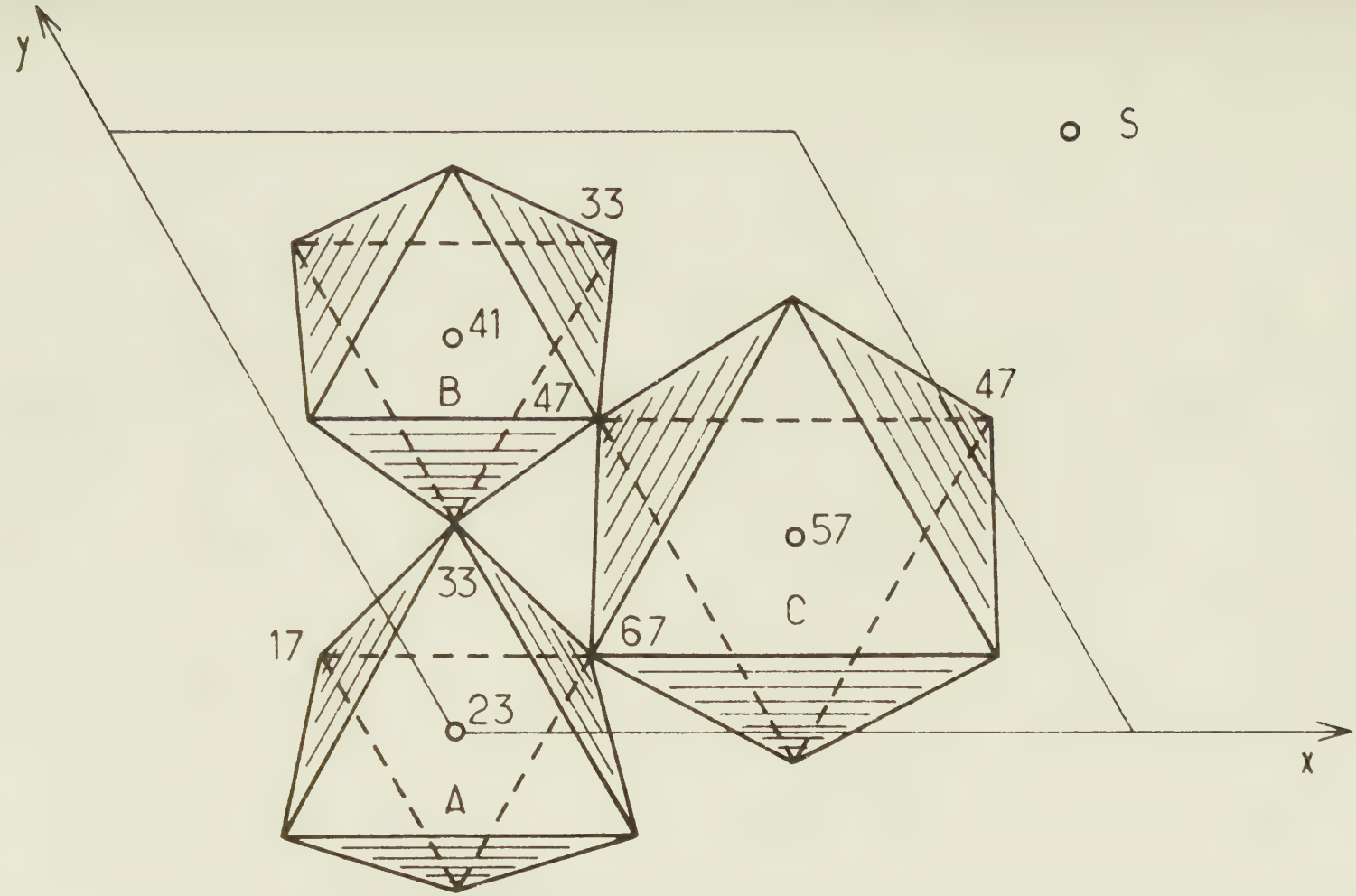


Fig . 10 Projection de la moitié des octaèdres $S\,Cd_6$ sur le plan xOy

(les cotes sont multipliées par 100)

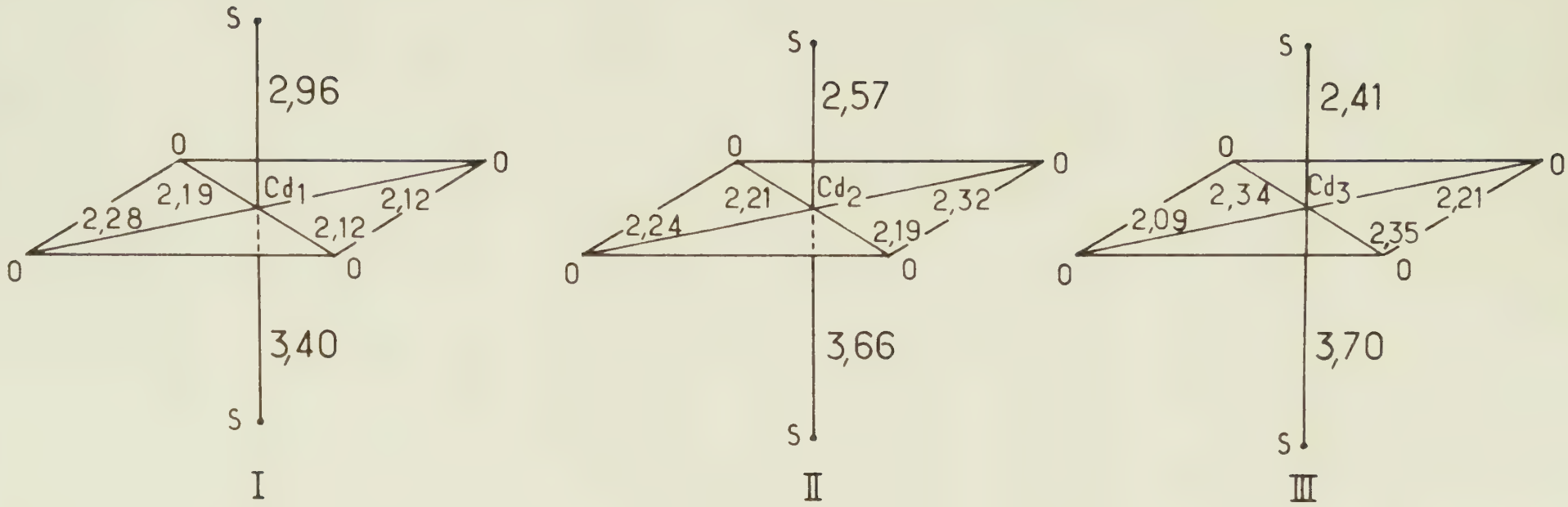


Fig. 11 Représentation de l'environnement des trois atomes de cadmium dans la boracite Cd _ S (distances en Å)

II - 2 - 4 Etude par effet Mössbauer

Nous avons effectué cette étude avec une source de radiocobalt sur un échantillon de la boracite Fe-S.

La figure 12 permet de comparer le spectre avec celui de la variété rhomboédrique de la boracite $Fe_3B_7O_{13}Br$ (16). Il confirme la plus grande complexité de la structure des boracites soufrées.

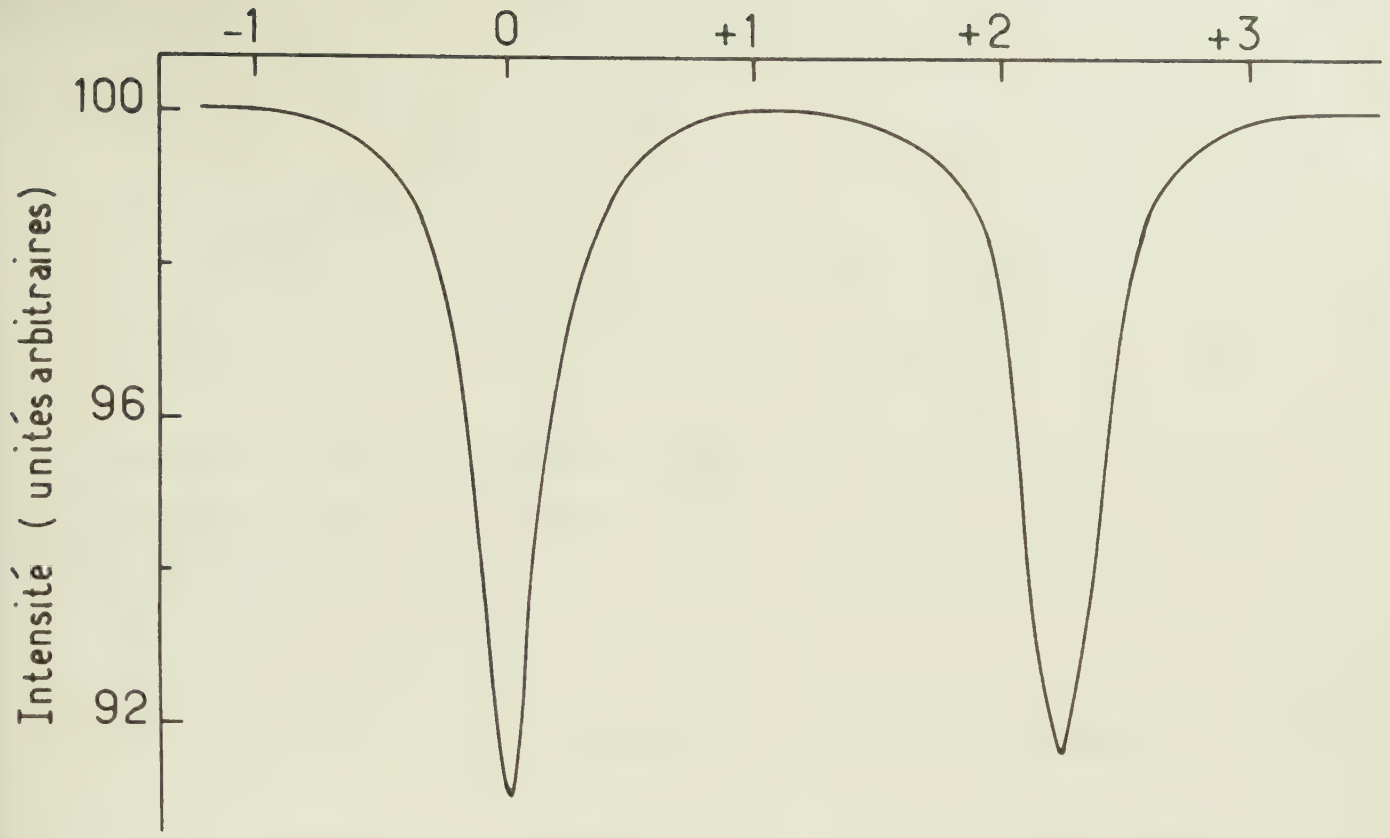
Dans l'hypothèse, parfaitement raisonnable, d'une isotypie avec la boracite Cd-S, le fer comporte trois types d'environnement (fig. 11). Nous avons vu que le plan oxygéné distordu est sensiblement le même dans les trois sites cationiques qui diffèrent principalement par les distances fer-soufre.

Les pics N et N' d'une part, M et M' d'autre part admettent le même axe de symétrie X (fig. 12). L'abscisse de la droite X par rapport à l'origine des vitesses Doppler définit le déplacement chimique δ. Il est de 1,08 mm/s, valeur caractéristique du fer divalent dans les sulfures.

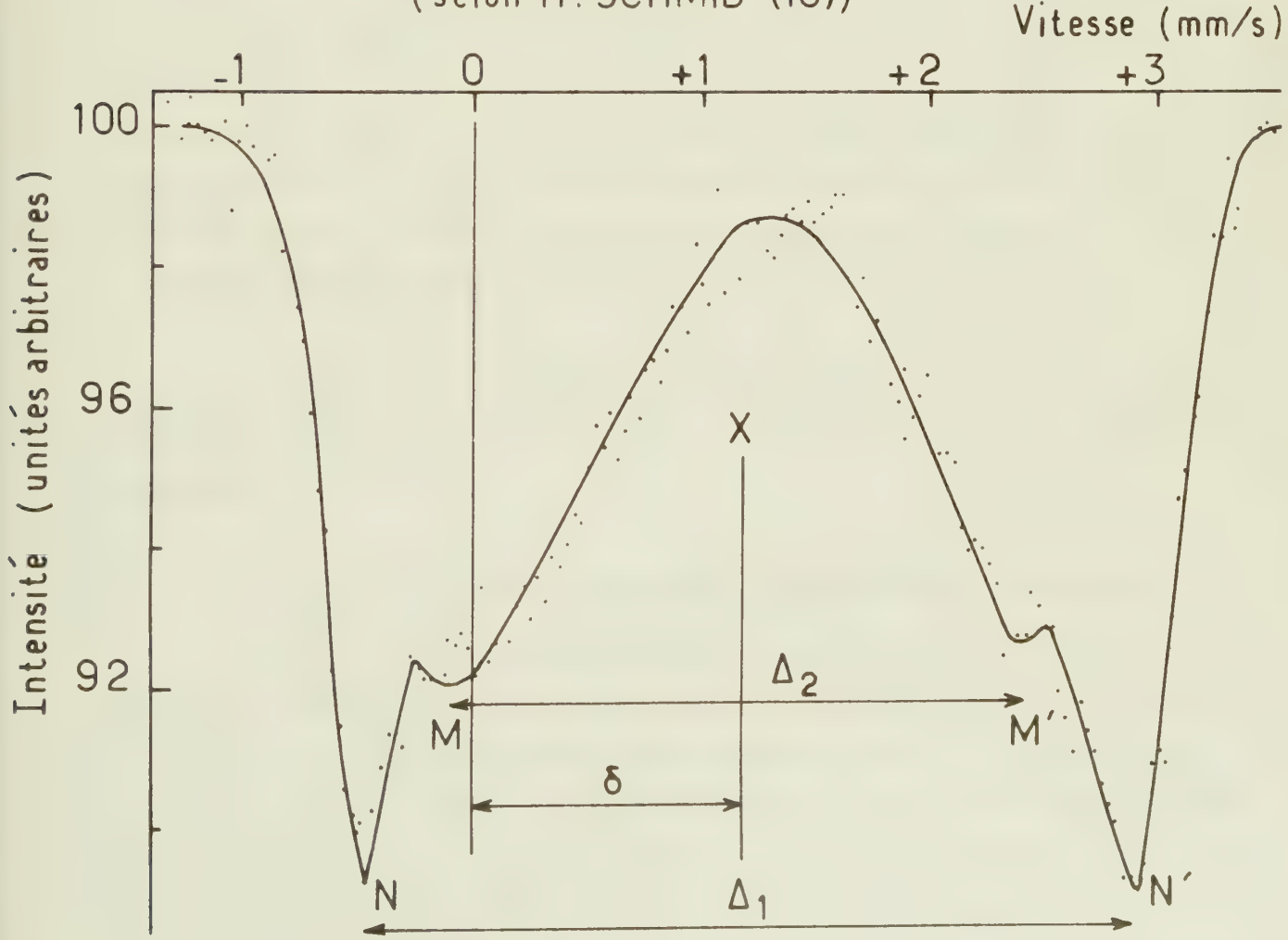
Les éclatements quadripolaires, qui dépendent de l'environnement du fer, sont respectivement de $\Delta_1 = 3,26$ mm/s et de $\Delta_2 = 2,45$ mm/s. Les pics N et N' pourraient être attribués à l'atome de fer correspondant à l'environnement I (fig. 11), tandis que les pics M et M' mal résolus et larges correspondraient aux octaèdres II et III, qui sont très voisins, mais diffèrent notablement de l'octaèdre I beaucoup plus symétrique.

II - 2 - 5 L'hydroxoboracite de manganèse

Afin de compléter l'étude de l'influence de l'anion inséré sur les propriétés des boracites nous avons effectué quelques tentatives de préparation d'hydroxoboracites. Nous avons obtenu une phase de formule $Mn_3B_7O_{13}(OH)$ en portant un mélange de borate $Na_2B_4O_7$ et de sulfate $MnSO_4$, H_2O à 180°C



Spectre Mössbauer de la variété rhomboédrique de $Fe_3B_7O_{13}Br$
(selon H. SCHMID (16))



Spectre Mössbauer de la boracite Fe_S

Fig. 12

pendant 24h dans un tube scellé en verre épais. Après lavage à l'eau pour éliminer les borates de manganèse solubles on obtient une phase présentant un spectre X très voisin de celui de la boracite soufrée, s'indexant avec les extinctions caractéristiques du groupe cubique faces centrées $F\bar{4}3c - T_d^5$ avec un paramètre a = 12,23 $\pm$ 0,01 Å (boracite Mn-S : a = 12,269 Å). Le dépouillement du spectre X de cette nouvelle phase est donné en annexe (tableau IX).

Soumise à une chauffe linéaire de 75°C/h , la boracite $Mn_3B_7O_{13}(OH)$ est stable jusqu'à 700°C, température à laquelle elle a cependant perdu les 3/10 de son eau de constitution (fig. 13). L'analyse radiocristallographique semble montrer que par analogie avec les apatites, se forme un étroit domaine de solution solide de composition $Mn_3B_7O_{13}\left[(OH)_{1-x}O_{x/2}\square_{x/2}\right]$ ($0 \leqslant x < 0,3$). La taille relativement importante des cages d'insertion explique l'extension limitée de cette solution solide. Pour une perte en eau supérieure à 30 % de nouvelles phases se forment au détriment de la boracite . A 750°C le départ de l'eau est total.

Sous pression et température élevées J. C. JOUBERT, J. MULLER, M. PERNET et B. FERRAND (50) ont isolé cependant une hydroxoboracite de magnésium.

II - 2 - 6 Propriétés magnétiques des boracites de manganèse

Pour comparer le comportement magnétique des boracites nouvelles obtenues à celui des boracites halogénées nous avons choisi la série des phases relatives au manganèse de préférence à celle du fer. Les tentatives de préparation de monocristaux n'ayant pas abouti, il était en effet difficile d'exclure à côté des boracites de fer l'apparition de petites quantités de fer métallique et d'oxyde Fe_3O_4 résultant de la dismutation de FeO en dessous de 570°C.

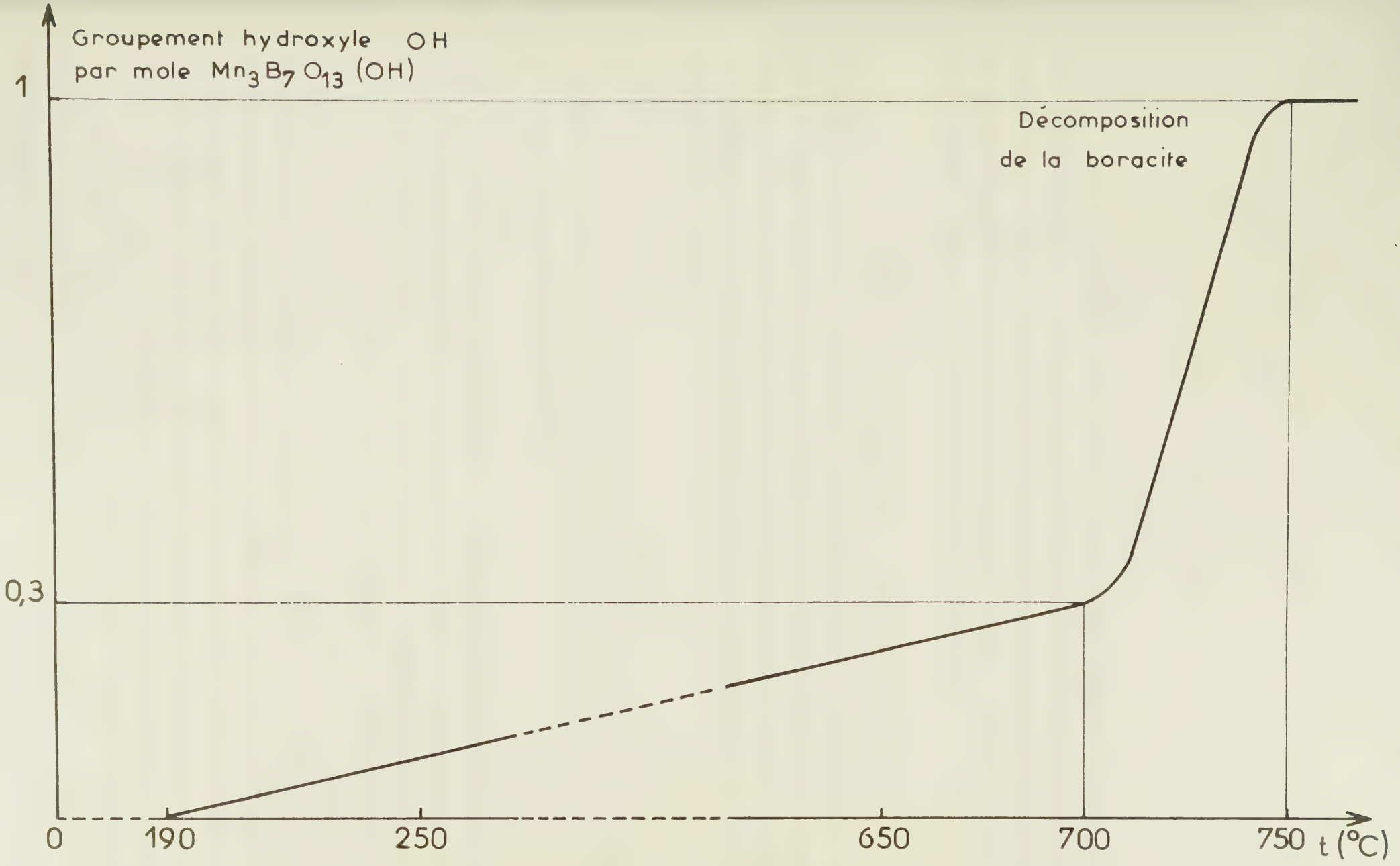


Fig. 13 Etude thermogravimétrique de $Mn_3B_7O_{13}(OH)$

Les propriétés magnétiques des boracites halogénées de manganèse ont été étudiées par J. MULLER sur des monocristaux préparés par synthèse hydrothermale (51), la méthode de H. SCHMID ne permettant pas dans le cas du manganèse d'obtenir des cristaux de taille importante. Ces phases présentent un ordre antiferromagnétique à très basse température.

Les figures 14 et 15 montrent la variation de l'inverse de la susceptibilité des boracites de manganèse comportant le soufre, le sélénium, le tellure et le groupement hydroxyle en fonction de la température. Les susceptibilités suivent une loi de Curie-Weiss ; l'établissement d'un ordre antiferromagnétique a pu être mis en évidence dans le cas du sélénium, du tellure et du groupement hydroxyle.

Les susceptibilités magnétiques à 277 K, les moments magnétiques effectifs, les températures de Curie paramagnétiques et les températures de Néel sont rassemblés au tableau VII.

Les moments magnétiques sont voisins de la valeur théorique (5,92 μ_B). Le comportement de l'hydroxoboracite est très voisin de celui des boracites halogénées. En revanche la présence de soufre, de sélénium et de tellure entraîne une diminution importante de la susceptibilité et un abaissement corrélatif de la température de Curie paramagnétique qui dénotent un renforcement des interactions. La température d'ordre, très faible pour l'hydroxoboracite, est nettement plus élevée dans le cas du sélénium et du tellure que celles observées pour les boracites halogénées. Ce comportement s'explique par la polarisabilité élevée de ces deux éléments, qui favorise d'autant plus le renforcement des couplages que les distances cation-cation n'augmentent pratiquement pas avec le volume de l'anion inséré. Une telle évolution s'observe également dans les familles de boracites halogénées en fonction de la polarisabilité de l'halogène.

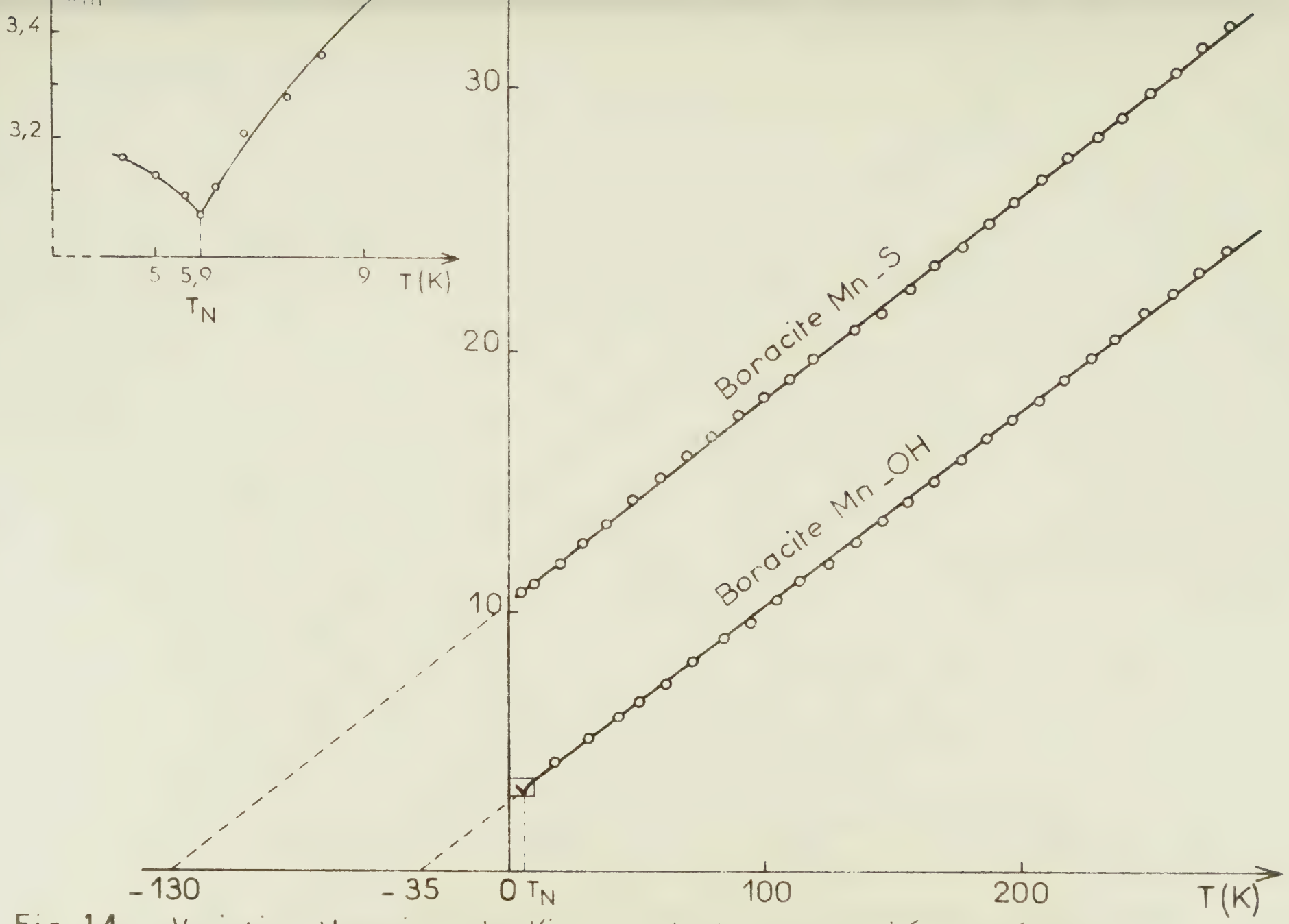


Fig.14 Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique des boracites Mn_S et Mn_OH

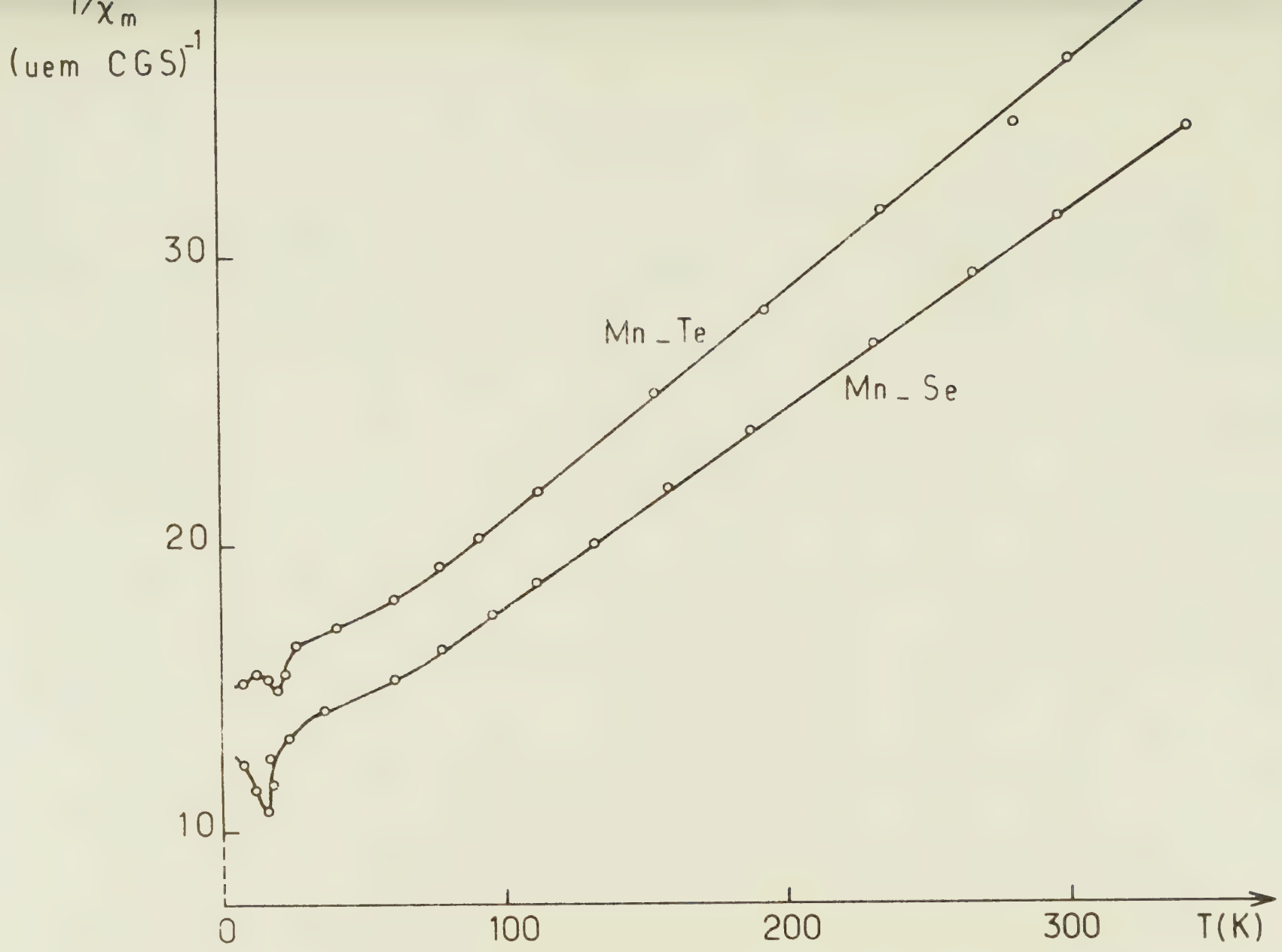


Fig. 15 Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique des boracites Mn_Se et Mn_Te

TABLEAU VII

Boracites	Température de transition orthorh. ⇌ cubique (en K)	μ eff. exp. (en μ_B)	$\chi_m \times 10^3$ à 277 K	Température de Curie paramagnétique (en K)	Température de Néel T_N (en K)
Mn - Cl	680 (13)	5,78	43,6	- 10	5 (51)
Mn - Br	564 - 569 (13)	5,81	42,1	- 24,5	7,55 (51)
Mn - I	411 - 413 (13)	6,07	43,02	- 49	5,80 (51)
Mn - OH	-	5,80	41,8	- 35	5,9
Mn - S	-	5,82	30,8	-130	-
Mn - Se	-	6,21	33	-157	15
Mn - Te	-	5,70	29	-165	19

I - 3 LES SODALITES

L'étude des systèmes B_2O_3-MO-MZ avec M = Co, Zn et Z = S, Se nous a permis de mettre en évidence une nouvelle famille de borates à cages d'insertion. Ces phases ont été obtenues avec le soufre et le sélénium dans le cas du zinc, avec le soufre seulement dans le cas du cobalt. Aucune phase ternaire n'a été obtenue dans les systèmes B_2O_3-MO-MTe.

Les deux phases relatives au zinc sont obtenues à 1050°C ; elles peuvent être obtenues sous forme de monocristaux par sublimation à cette même température. Celle du cobalt est obtenue à 980°C.

Les dosages ont conduit à leur attribuer la formule $M_4(BO_2)_6Z$. Le tableau VIII donne à titre d'exemple les résultats obtenus pour la phase relative au zinc et au soufre.

TABLEAU VIII

	Zn	B	S	O
% expér.	47,7 ± 0,1	11,8 ± 0,1	5,8 ± 0,1	34,7 ± 0,3
% théor.	47,51	11,78	5,83	34,88

Bien qu'aucune solution solide n'ait pu être mise en évidence, l'analogie des spectres de la phase $Zn_4(BO_2)_6S$ et du borate $Zn_4(BO_2)_6O$ ne laisse subsister aucun doute sur leur isotypie P. SMITH, S. GARCIA-BLANCO et L. RIVOIR (52, 53) ont montré que $Zn_4(BO_2)_6O$ possédait la structure de la sodalite, minéral naturel de formule $Na_4(AlSiO_4)_3Cl$.

Ces phases s'indexent dans le système cubique avec le groupe d'espace $I\bar{4}3m - T_d^3$. La densité expérimentale ($d_{exp.} = 4,11 \pm 0,05$) pour $Zn_4(BO_2)_6S$ implique deux motifs par maille ($d_{calc.} = 4,10$).

Le tableau IX donne les paramètres des différentes phases obtenues. Les dépouillements des spectres X figurent en annexe (tableaux X à XII).

TABLEAU IX

$Zn_4(BO_2)_6O$	a = 7,48 ± 0,01 Å (52)
$Zn_4(BO_2)_6S$	a = 7,635 ± 0,002 Å
$Zn_4(BO_2)_6Se$	a = 7,683 ± 0,002 Å
$Co_4(BO_2)_6S$	a = 7,62 ± 0,01 Å

Une représentation schématique de la structure est donnée à la figure 16.

Tous les atomes de bore comportent la coordinence 4. Les tétraèdres BO_4 sont unis par leurs sommets en anneaux pour former de vastes cavités. Chacune d'entre elles est constituée par 6 anneaux de 4 tétraèdres parallèles aux faces du cube et de 8 anneaux de 6 tétraèdres perpendiculaires aux axes ternaires.

En joignant les atomes de bore on obtient des polyèdres de Fedorov (octaèdres tronqués). La figure 17 montre un assemblage de ces polyèdres.

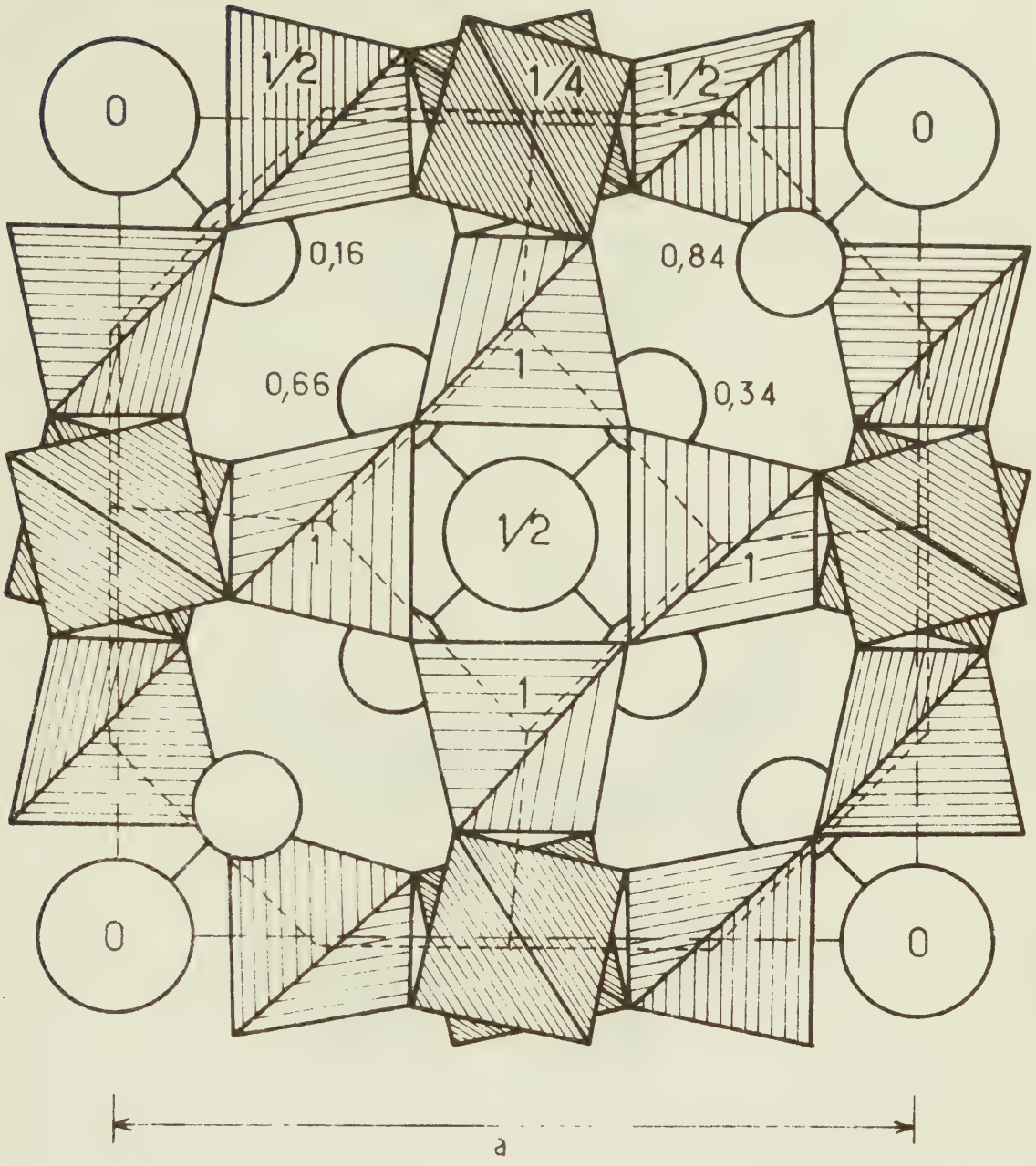


Fig. 16 Représentation schématique de la structure sodalite

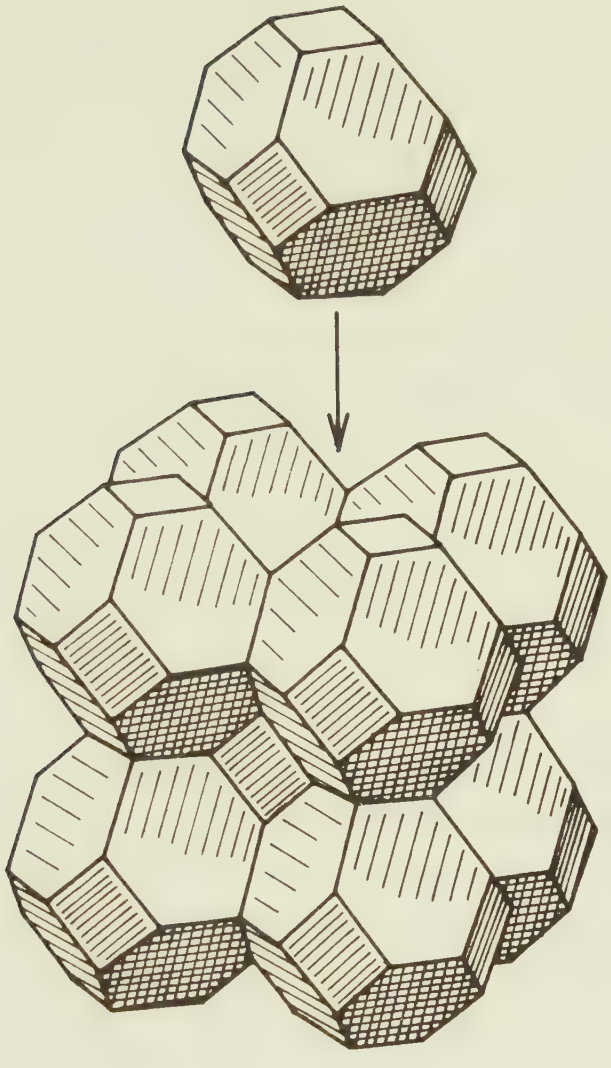


Fig. 17 Assemblage de polyèdres de Fedorov dans la sodalite

Le centre des cavités est occupé par un anion (S ou Se) entouré par quatre cations. Chaque cation est au centre d'un tétraèdre formé d'un atome de soufre (ou de sélénium) et de trois atomes d'oxygène (fig. 18).

Dans la sodalite naturelle $Na_4(AlSiO_4)_3Cl$ les tétraèdres AlO_4 et SiO_4 alternent ; la cavité formée par le réseau covalent est de dimension importante et peut même accueillir des ions SO_4^{--}, MoO_4^{--}, WO_4^{--} ou des groupements organiques par exemple $(CH_3)_4N^+$.

Le petit nombre de borates de structure sodalite obtenu s'explique sans doute par la tendance marquée du zinc et dans une moindre mesure du cobalt à la coordinence 4

De nombreux travaux ont été consacrés ces dernières années aux sodalites en raison de leurs propriétés photochromiques et cathodochromiques. Exposés à un rayonnement U. V. ou à un faisceau d'électrons ces composés acquièrent une coloration qui peut ensuite être éliminée par irradiation avec un rayonnement visible dont la fréquence varie avec la composition. Cette propriété permet d'envisager la réalisation de dispositifs d'affichage et de stockage d'informations. L'intérêt de ces composés réside en outre dans le contraste remarquablement élevé des images formées sur les écrans qui les contiennent.

On connaissait depuis longtemps des matériaux photochromiques, les halogénures alcalins par exemple, mais ils présentaient l'inconvénient après un usage très court d'acquérir une coloration permanente qu'il était nécessaire d'éliminer par un traitement thermique. Les résultats obtenus avec les sodalites ont donné un regain d'intérêt aux matériaux photochromiques ou cathodochromiques. Leur coloration est obtenue en créant des centres F par passage d'un électron d'une impureté, le soufre ou le fer divalent par exemple, dans des lacunes du sous-réseau halogène soit par bombardement électronique,

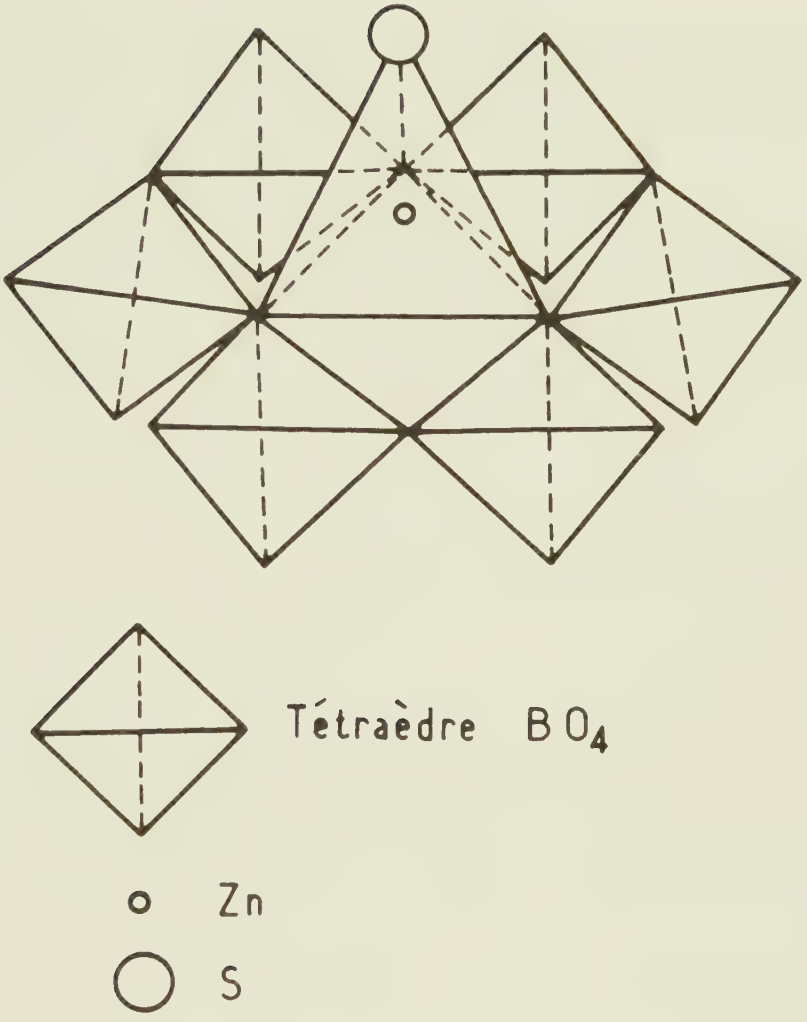


Fig.18 Coordinence du zinc dans la sodalite $Zn_4(BO_2)_6S$

soit par absorption dans l'U. V. (fig. 19). L'effacement s'effectue par éclairage avec une fréquence déterminée, qui entraîne le retour de l'électron dans la bande de conduction.

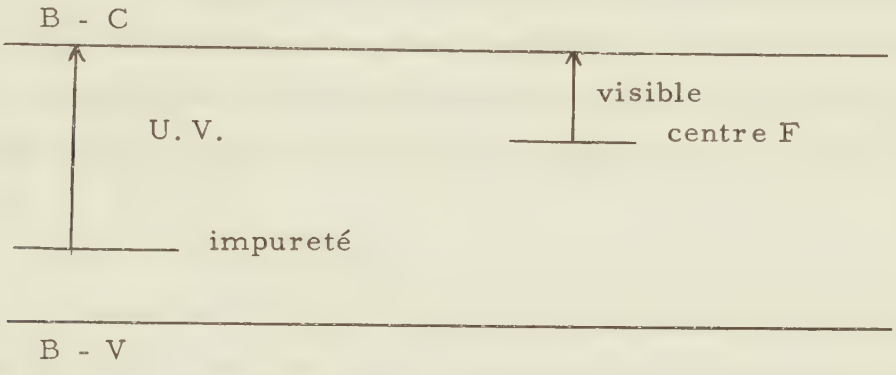


Fig. 19

Le réseau covalent qui interdit la migration des atomes d'halogène évite le groupement des centres F, phénomène responsable de l'apparition progressive d'une coloration permanente dans les matériaux antérieurs.

La longueur d'onde d'absorption du centre F dépend des dimensions de la maille cristalline. La coloration peut donc être modifiée par des substitutions concernant soit les éléments insérés, halogène ou élément alcalin, soit le réseau aluminium-silicium-oxygène.

L'obtention de nouvelles familles de sodalites dont le réseau covalent est constitué d'atomes de bore et d'oxygène accroît donc le champ des possibilités. Une étude des propriétés optiques est en cours.

L'étude des systèmes B_2O_3-MO-MZ avec M = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn , Cd et Z = S, Se, Te nous a permis d'isoler huit phases originales apparentées aux boracites halogénées. La substitution de l'halogène par un anion divalent implique la formation de lacunes qui se répartissent dans les sites de ce dernier et ceux de l'oxygène O_I. L'étude magnétique des boracites de manganèse révèle un accroissement des interactions et une augmentation des températures d'ordre magnétique qui restent néanmoins très faibles.

Avec le zinc et le cobalt les trois phases ternaires obtenues ont la structure de la sodalite. Tandis que dans les boracites les cations comportent la coordinence 6, dans les sodalites le zinc et le cobalt ont un environnement tétraédrique. La tendance marquée de ces cations pour ce mode de coordination explique l'apparition de ce type structural dans des systèmes dans lesquels ne se forment pas de boracite.

Aucune phase ternaire n'a pu être mise en évidence dans les systèmes relatifs au nickel et au cuivre.

CHAPITRE III

LES SYSTEMES B_2O_3-Li_2O-LiX (X = Cl, Br)

Nous avons vu dans le chapitre précédent que la présence de l'oxygène O_I faiblement lié aux atomes de bore n'était pas indispensable à la stabilité du réseau. Ce résultat permettait d'envisager de nouveaux modes d'insertion.

Une étude des systèmes B_2O_3-Li_2O-LiX (X étant un halogène) a révélé l'existence de deux phases ternaires de type boracite et de formule $Li_4B_7O_{12}X$ (X = Cl, Br).

L'iodure LiI est sans action sur les borates de lithium dans ces conditions.

III - 1 MODES DE PREPARATION

Les borates de lithium sont préparés par action de l'hydroxyde LiOH sur B_2O_3 à 500°C sous courant gazeux sec.

Les mélanges de borates de lithium et d'halogénure sont placés dans des tubes scellés de "vycor" et portés à 750°C. Un excés d'halogénure, fondu à cette température, permet de maintenir une certaine pression à l'intérieur du tube scellé.

L'analyse radiocristallographique ne permet pas de déterminer avec précision la composition de la phase formée : son spectre apparaît seul en effet sur les diffractogrammes correspondant aux rapports molaires B_2O_3/Li_2O compris entre 7/4 et 7/2. La composition a donc été déterminée par voie chimique.

A la différence des borates de lithium de compositions voisines, la phase obtenue dans le système B_2O_3-Li_2O-LiCl est pratiquement insoluble

dans l'eau à température ordinaire.

Des mélanges de compositions variables sont lavés à l'eau pendant 24 heures afin d'éliminer les borates et le chlorure en excès.

Le dosage du résidu conduit toujours à des rapports molaires B_2O_3/Li_2O et $Li_2O/LiCl$ voisins respectivement de 7/3 et de 3/2.

Le tableau X donne les valeurs moyennes obtenues dans le cas du chlore.

TABLEAU X

	Li	B	Cl	O
% expér.	9,0 ± 0,1	22,8 ± 0,1	10,0 ± 0,1	58,2 ± 0,3
% théor.	8,78	22,87	10,71	57,64

La phase obtenue correspond donc à la formule $Li_4B_7O_{12}Cl$.

Les deux composés $Li_4B_7O_{12}Cl$ et $Li_4B_7O_{12}Br$ ont des points de fusion non congruente, respectivement à 875 et 800°C.

III - 2 ETUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE

Les spectres des phases obtenues présentent une grande analogie avec ceux des boracites de cations divalents (fig. 20). Ils s'indexent dans le système cubique avec les extinctions caractéristiques d'un mode de réseau à faces centrées.

L'indexation des diffractogrammes établis à une vitesse de 1/8° mn avec le germanium comme étalon interne a permis une détermination précise des paramètres. Ils sont très voisins de ceux des boracites de métaux divalents (tableau XI). Seules les intensités subissent d'importantes modifications. Le dépouillement et l'indexation des spectres des phases $Li_4B_7O_{12}Cl$ et $Li_4B_7O_{12}Br$ sont donnés en annexe (tableaux XIII et XIV).

TABLEAU XI

	a (Å)	d exp.	d calc.
$Li_4B_7O_{12}Cl$	12,154 ± 0,003	2,41 ± 0,01	2,45
$Li_4B_7O_{12}Br$	12,200 ± 0,003	2,73 ± 0,01	2,74
$Mg_3B_7O_{13}Cl$	12,070 ± 0,004		

Une étude sur monocristal nous a semblé nécessaire pour confirmer l'absence du 13ème atome d'oxygène, déterminer la position du lithium supplémentaire et étudier les modifications structurales qu'entraîne le changement de composition.

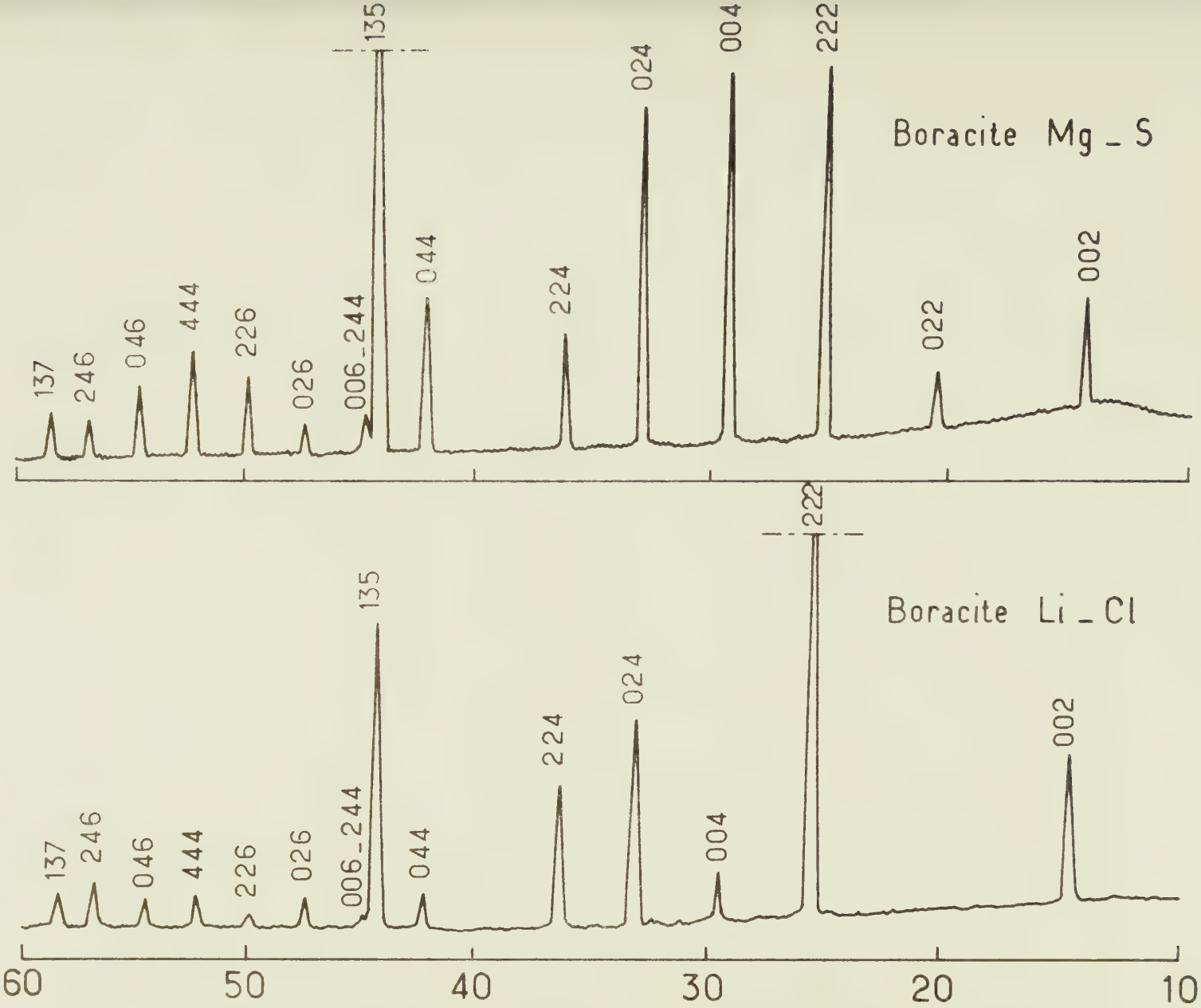


Fig. 20 Comparaison des diffractogrammes des boracites Mg_S et Li_Cl

III - 3 ETUDE STRUCTURALE DE LA PHASE $Li_4B_7O_{12}Cl$

Au cours de la rédaction de ce travail nous avons eu connaissance d'une publication de W. JEITSCHKO et T.A. BITHER (54). Ces auteurs ont préparé par synthèse hydrothermale à 700°C sous une pression de 3kb en tube scellé d'or à partir d'un mélange de LiX, $LiBO_2$ à $2H_2O$, B_2O_3 et H_3BO_3 les boracites de lithium que nous avions obtenues par voie sèche. Ils ont également synthétisé sous pression de 30 kb la boracite relative à l'iode qui ne se forme pas dans nos conditions de préparation. Leurs données structurales, quoique moins complètes que les nôtres, les confirment.

III - 3 - 1 Préparation des cristaux

Un mélange en proportion stœchiométrique de Li_2O, B_2O_3 et de LiCl placé dans un tube de silice est porté à 800°C. Les cristaux se forment par sublimation sur la partie froide du tube ; ils sont d'aspect cubique.

III - 3 - 2 Données cristallographiques

Le cristal utilisé a 0, 4 mm de côté. L'examen des diagrammes de Weissenberg révèle la condition d'existence :

h k l : $h + k = 2n$, $k + l = 2n$, $l + h = 2n$.

Les tâches h h l : h, l = 2n + 1 ont une très faible intensité et n'apparaissent que sur des clichés longuement exposés. Elles sont incompatibles avec le groupe d'espace F43c qui caractérise selon T. ITO (9) la variété cubique des boracites de cations divalents. Les conditions d'existence sont celles des groupes F23, Fm3 ou F432.

L'examen des 352 réflexions mesurées satisfaisant au critère $I \geq 2\sigma(I)$ ne permet de déceler aucune distorsion de la maille cubique : les écarts entre intensités de tâches équivalentes dans l'hypothèse d'une symétrie

cubique sont en effet inférieurs à la précision des mesures. Une étude au microscope polarisant incluse dans le travail de W. JEITSCHKO et T. A. BITHER (54) laisse apparaître toutefois un faible abaissement de symétrie dans des microdomaines de monocristaux préparés sous pression hydrothermale.

Le coefficient d'absorption linéaire du cristal étant de 70 cm^{-1} pour la radiation K_α du cuivre, la correction d'absorption n'a pas été effectuée. Nous avons utilisé les facteurs de diffusion du bore et de l'oxygène neutres, du lithium et du chlore ionisés donnés par D. T. CROMER et J. T. WABER (49).

III - 3 - 3 Détermination de la structure

Un test de piézoélectricité positif effectué par la méthode de Giebe et Scheibe (56, 57) a permis d'éliminer le groupe centrosymétrique Fm3. Nous avons effectué les calculs avec le groupe F2 3. Les réflexions de faible intensité : h h l : h , l = 2n + 1 excluent en effet le groupe d'espace $F\bar{4}3c$ qui caractérise les boracites $M_3B_7O_{13}X$ sous leur forme cubique. On ne pouvait donc retenir le groupe d'espace F 4 3 2 plus symétrique, qui aurait impliqué un changement complet de structure.

Les calculs ont porté sur 83 réflexions indépendantes. Une fonction de Patterson tridimensionnelle nous a permis de placer les atomes de chlore. Une synthèse de Fourier tridimensionnelle, calculée en tenant compte pour les phases de la seule contribution des atomes de chlore, laisse apparaître la position des atomes d'oxygène et des atomes de bore. Ces positions ont été affinées par la méthode des blocs diagonaux. Après quelques cycles le coefficient de reliabilité $R = \frac{\Sigma \left| |k\,Fo| - |Fc| \right|}{\Sigma\, |k\,Fo|}$ est abaissé à 0,087. Le calcul d'une fonction différence tridimensionnelle a permis de déterminer la position des atomes de lithium. Deux séries de pics apparaissent. Les uns ont une intensité

voisine de celle attendue pour des atomes de lithium (Li_I). Ils correspondent à des positions M proches de celles des cations divalents dans les boracites $M_3B_7O_{13}X$. Les autres, beaucoup moins intenses, peuvent être attribués à l'occupation par le lithium supplémentaire du quart environ des sites 16(e) disponibles. Après quelques cycles d'affinement le coefficient de reliabilité se stabilise à la valeur R = 0,042. La valeur très élevée du facteur d'agitation thermique du lithium Li_I (B = 3,5 $\AA^2$), la répartition de la densité électronique obtenue par synthèse de Fourier, ainsi que des considérations géométriques exposées plus loin nous conduisent à supposer une répartition des atomes de lithium entre deux sites situés de part et d'autre de la position moyenne M. Le facteur d'agitation thermique de Li_I est alors ramené à 2 $\AA^2$, le coefficient de reliabilité s'abaisse de manière sensible jusqu'à R = 0,031.

Les coordonnées réduites et les facteurs d'agitation thermique sont rassemblés au tableau XII .

Les facteurs de structure observés et calculés sont donnés au tableau XIII.

Remarque . Etant donné la très faible densité électronique que représente le lithium Li_{II} par rapport à l'ensemble des atomes de la maille, il nous a semblé souhaitable de vérifier son influence sur la valeur des facteurs de structure : placé dans les autres sites envisageables, il entraîne une nette augmentation du coefficient de reliabilité, dont la valeur s'élève alors à 0,06 ou 0,07.

III - 3 - 4 Description de la structure

a) Réseau bore-oxygène

La figure 21 donne une représentation partielle du réseau bore-oxygène. Le bore possède à la fois les coordinences 4 et 3. Les atomes de bore B_I sont au centre de tétraèdres oxygénés liés entre eux par les atomes de bore B_{II} qui comportent une coordinence triangulaire. Cet assemblage tri-

TABLEAU XII

Atomes	Positions	X	Y	Z	B ($Å^2$)
Li_I p	24 (g)	1/4	1/4	0,042 (4)	2,1 (8)
Li_I q	24 (g)	1/4	1/4	-0,013 (4)	1,5 (7)
Li_{II}	16 (e)	0,361 (4)	0,361 (4)	0,361 (4)	0,3 (1,7)
Li_{II}	16 (e)	0,371 (7)	0,371 (7)	0,871 (7)	0,3 (1,5)
B_I	24 (f)	0	0	0,250 (1)	0,35 (15)
B_{II}	16 (e)	0,0994(8)	0,0994(8)	0,0994(8)	0,62 (34)
B_{II}	16 (e)	0,1005(13)	0,1005(13)	0,6005(13)	1,09 (33)
O	48 (h)	0,0232(4)	0,0985(4)	0,1823(4)	0,57 (12)
O	48 (h)	0,0218(4)	0,1811(4)	0,5978(5)	0,56 (10)
Cl_I	4 (c)	1/4	1/4	1/4	0,81 (14)
Cl_{II}	4 (d)	3/4	3/4	3/4	1,09 (14)

Coordonnées réduites et coefficients d'agitation thermique isotropes avec leurs déviations standards.

TABLEAU XIII

Facteurs de structure observés et calculés des 83 réflexions utilisées pour le calcul.

h	k	l	Fo	Fc	h	k	l	Fo	Fc
0	0	2	680	623	2	2	12	922	899
0	0	4	847	837	6	2	4	770	748
0	0	6	262	270	8	2	4	392	386
0	0	8	962	947	10	2	4	319	326
0	0	10	964	950	12	2	4	463	443
0	0	12	1153	1157	6	2	6	744	716
2	0	2	257	227	8	2	6	571	566
4	0	2	1354	1357	10	2	6	584	583
6	0	2	700	679	12	2	6	150	176
8	0	2	944	923	8	2	8	447	487
10	0	2	737	724	10	2	8	301	284
4	0	4	1005	996	10	2	10	479	513
6	0	4	824	814	5	3	11	527	538
8	0	4	636	633	7	3	11	171	142
10	0	4	502	500	3	9	3	89	75
12	0	4	740	750	5	3	9	281	314
6	0	6	85	62	7	3	9	537	556
8	0	6	285	293	5	3	7	404	391
10	0	6	427	405	3	3	7	73	58
12	0	6	174	204	2	4	4	391	363
8	0	8	501	508	4	4	4	1475	1453
10	0	8	324	326	4	4	6	982	998
10	0	10	810	812	4	4	8	1451	1442
2	12	0	96	31	4	4	10	606	639
3	1	11	243	238	4	4	12	573	553
5	1	11	530	520	6	4	6	744	753
7	1	11	409	416	8	4	6	519	526
9	1	11	275	281	10	4	6	553	546
3	1	9	677	692	12	4	6	186	193
5	1	9	365	380	8	4	8	916	936
7	1	9	467	449	10	4	8	574	580
3	1	7	777	717	7	5	11	247	245
5	1	7	687	656	7	5	9	228	225
3	1	5	1736	1684	7	7	5	64	18
5	1	5	69	51	6	6	6	1797	1805
1	1	1	34	47	6	6	8	744	766
2	2	2	2615	2712	6	6	10	253	264
2	2	4	1054	1049	8	6	8	549	564
2	2	6	506	452	10	6	8	134	128
2	2	8	174	183	1	1	7	43	43
2	2	10	965	951	8	8	8	779	765
					7	7	9	68	37

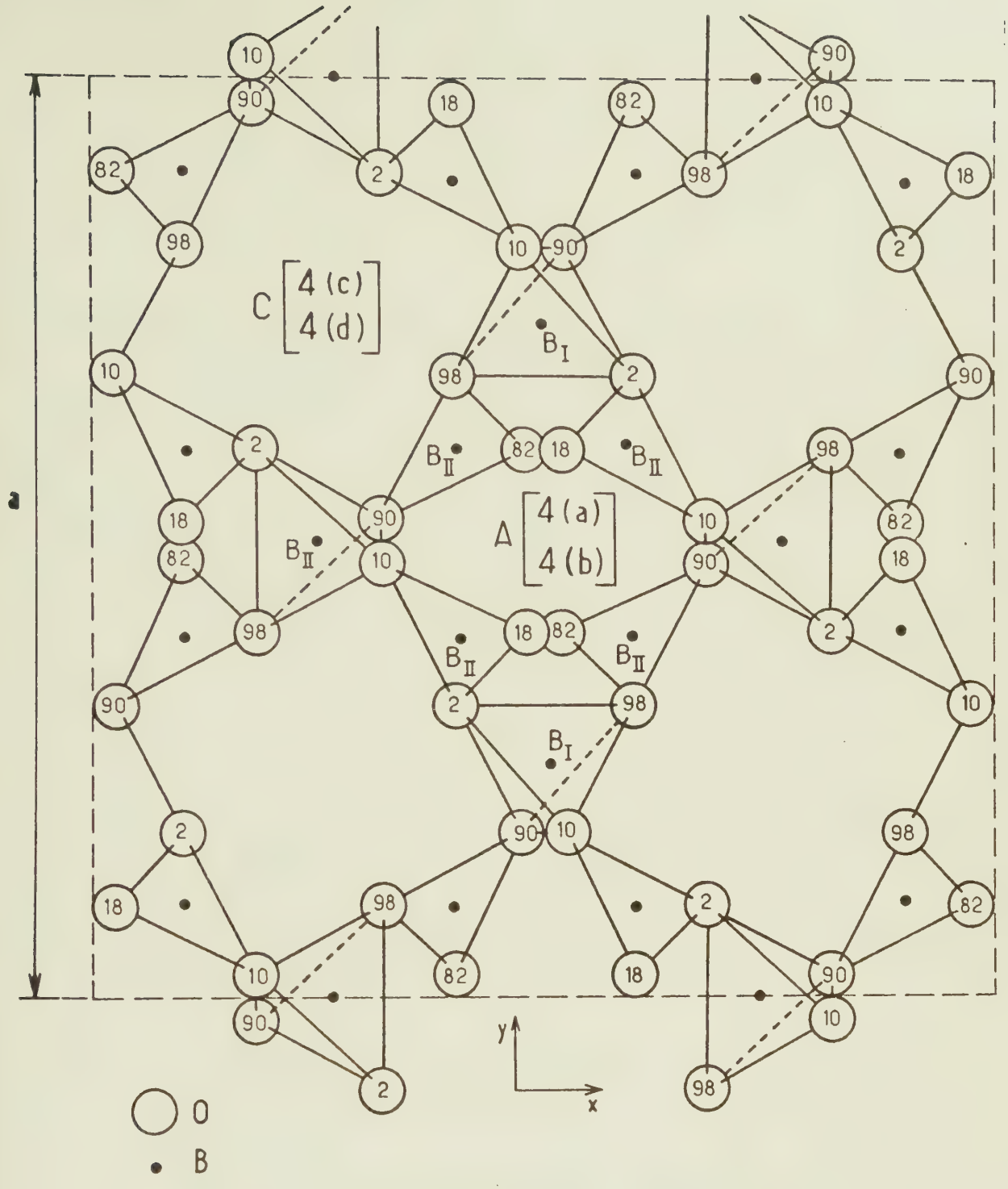


Fig. 21 Représentation schématique du réseau bore_oxygène (les coordonnées réduites des atomes d'oxygène sont multipliées par 100)

dimensionnel covalent comporte deux sortes de cavités :

1) Les sites A (positions 4(a) et 4(b)), où se place le 13ème atome d'oxygène dans les boracites à cation divalent, sont ici inoccupés. La disparition de cet atome d'oxygène qui constituait le sommet de trois tétraèdres BO_4 entraîne le déplacement des atomes de bore qui lui étaient liés jusqu'au centre des triangles formés par les trois oxygènes restants.

2) Comme dans les boracites à cation divalent les sites C (positions 4(c) et 4(d)) sont occupés par l'halogène entouré par 6 cations. Les octaèdres $Cl(Li_I)_6$ sont liés par des sommets communs dans les trois directions de l'espace.

Les distances et les angles interatomiques sont rassemblés au tableau XIV. La distance moyenne bore-oxygène pour les coordinences tétraédriques et triangulaires sont respectivement de 1,47 et de 1,37 Å. Ces valeurs sont très proches de celles calculées avec les données de R. D. SHANNON et C. T. PREWITT (55) qui sont de 1,50 et de 1,38 Å.

b) Positions des atomes de lithium

Atomes Li_I

Dans les variétés rhomboédrique et orthorhombique des boracites $M_3B_7O_{13}X$, le cation divalent est à l'intérieur d'une bipyramide à base carrée constituée par quatre atomes d'oxygène et deux atomes d'halogène (fig. 22). Il n'est lié en fait qu'à un seul atome d'halogène, et franchit le plan moyen constitué par les quatre atomes d'oxygène par inversion de la polarisation électrique.

La valeur élevée du coefficient d'agitation thermique du lithium Li_I, la forme allongée du pic observé par synthèse de Fourier qui s'étend dans la direction des deux atomes de chlore conduisent à admettre une répartition des atomes de lithium entre deux positions p et q situées de part et d'autre du plan

TABLEAU XIV

Distances interatomiques (en Å) et angles de liaison

Triangles BO_3

$B_I - O_1$ 1,37 ± 0,03	$O_1 - O_2$ 2,37 ± 0,01	$O_1 - B_I - O_2$ 120° ± 2°
$B_I - O_2$ 1,36	$O_1 - O_3$ 2,37	$O_2 - B_I - O_3$ 120
$B_I - O_3$ 1,36	$O_2 - O_3$ 2,37	$O_3 - B_2 - O_1$ 120

Tétraèdre BO_4

$B_{II} - O_1$ 1,47 ± 0,03	$O_1 - O_4$ 2,44 ± 0,01	$O_4 - B_{II} - O_5$ 111 ± 2°
$B_{II} - O_4$ 1,47	$O_1 - O_5$ 2,40	$O_5 - B_{II} - O_6$ 109
$B_{II} - O_5$ 1,48	$O_1 - O_6$ 2,40	$O_6 - B_{II} - O_7$ 111
$B_{II} - O_6$ 1,48	$O_4 - O_5$ 2,40	$O_7 - B_{II} - O_5$ 108
	$O_4 - O_6$ 2,40	$O_4 - B_{II} - O_6$ 109
	$O_5 - O_6$ 2,44	$O_4 - B_{II} - O_7$ 108

Tétraèdre $Li_{II}ClO_3$

$Li_{II} - Cl$ 2,40 ± 0,03	$O_2 - O_4$ 3,05 ± 0,01	$Cl - Li_{II} - O_2$ 122 ± 2°
$Li_{II} - O_2$ 2,04 ± 0,04	$O_2 - O_7$ 3,05	$Cl - Li_{II} - O_4$ 121
$Li_{II} - O_4$ 2,07	$O_4 - O_7$ 3,05	$Cl - Li_{II} - O_7$ 121
$Li_{II} - O_7$ 2,08		$O_2 - Li_{II} - O_4$ 96
		$O_4 - Li_{II} - O_7$ 95
		$O_2 - Li_{II} - O_7$ 95

Distances interatomiques du lithium Li_I en position p

$Li_I - Cl_I$ 2,57 ± 0,03
$Li_I - O_7$ 2,03 ± 0,04
$Li_I - O_8$ 2,08
$Li_I - O_9$ 2,15
$Li_I - O_{10}$ 2,15

Distances interatomiques du lithium Li_I en position q

$Li_I - Cl_{II}$ 2,84 ± 0,03
$Li_I - O_9$ 2,03 ± 0,04
$Li_I - O_{10}$ 2,03
$Li_I - O_7$ 2,08
$Li_I - O_8$ 2,08

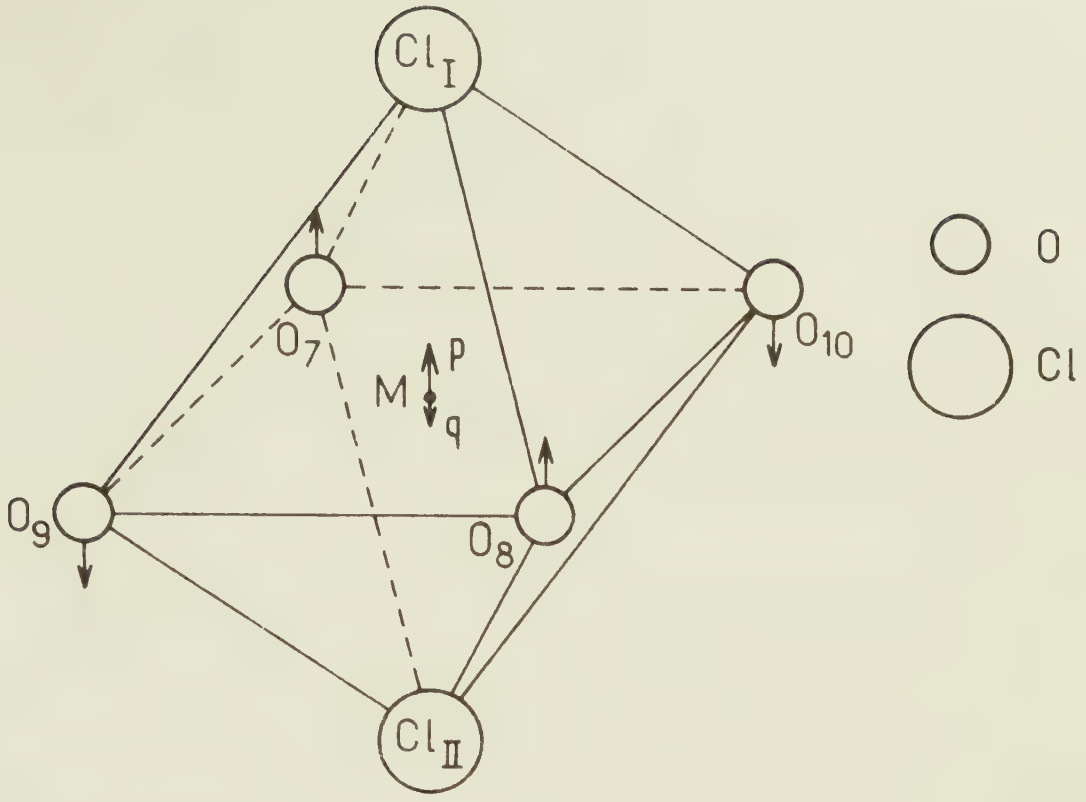


Fig. 22 Site occupé par le lithium Li_I

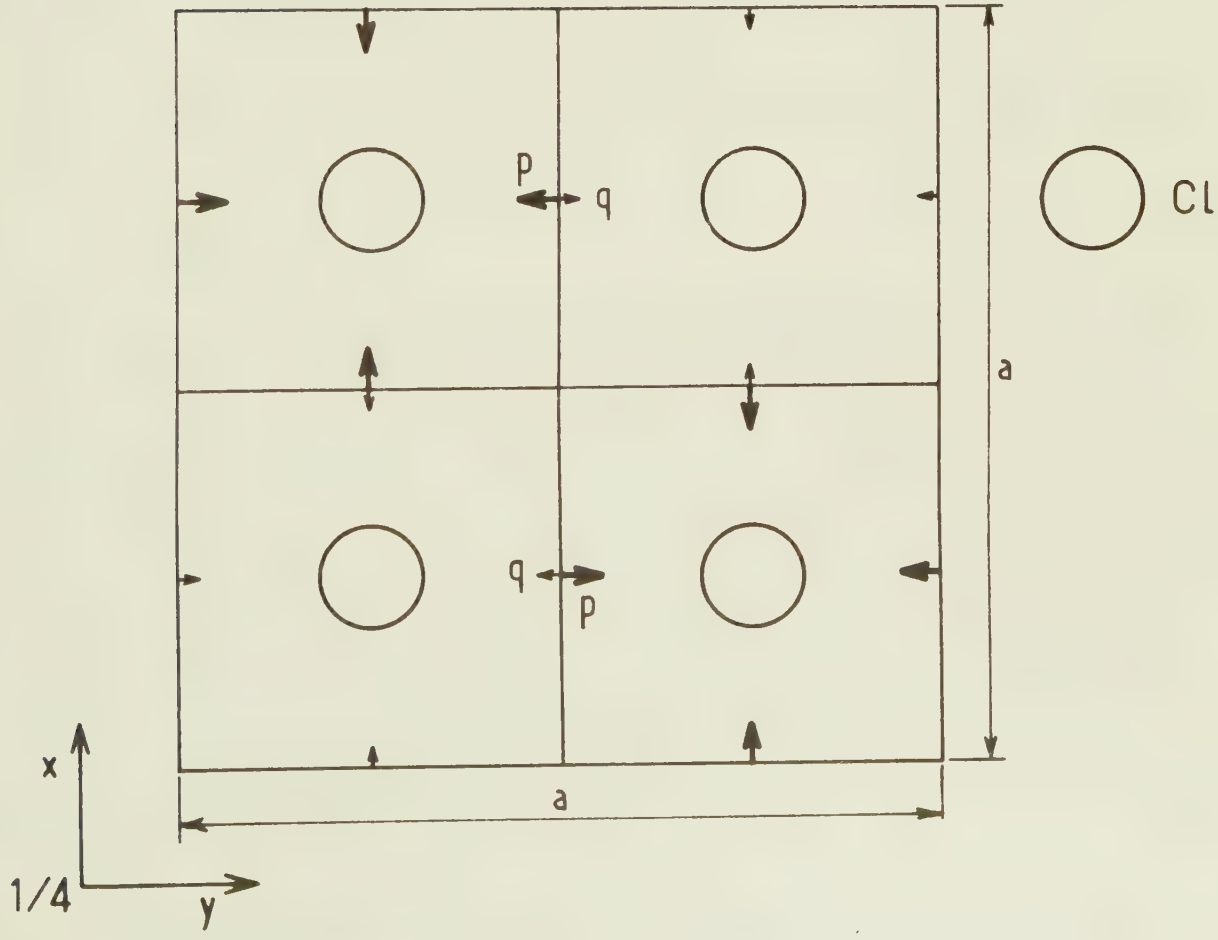


Fig. 23

oxygéné (fig. 22 et 23). La diminution de moitié du coefficient d'agitation thermique et l'abaissement du coefficient de reliabilité semblent confirmer cette hypothèse.

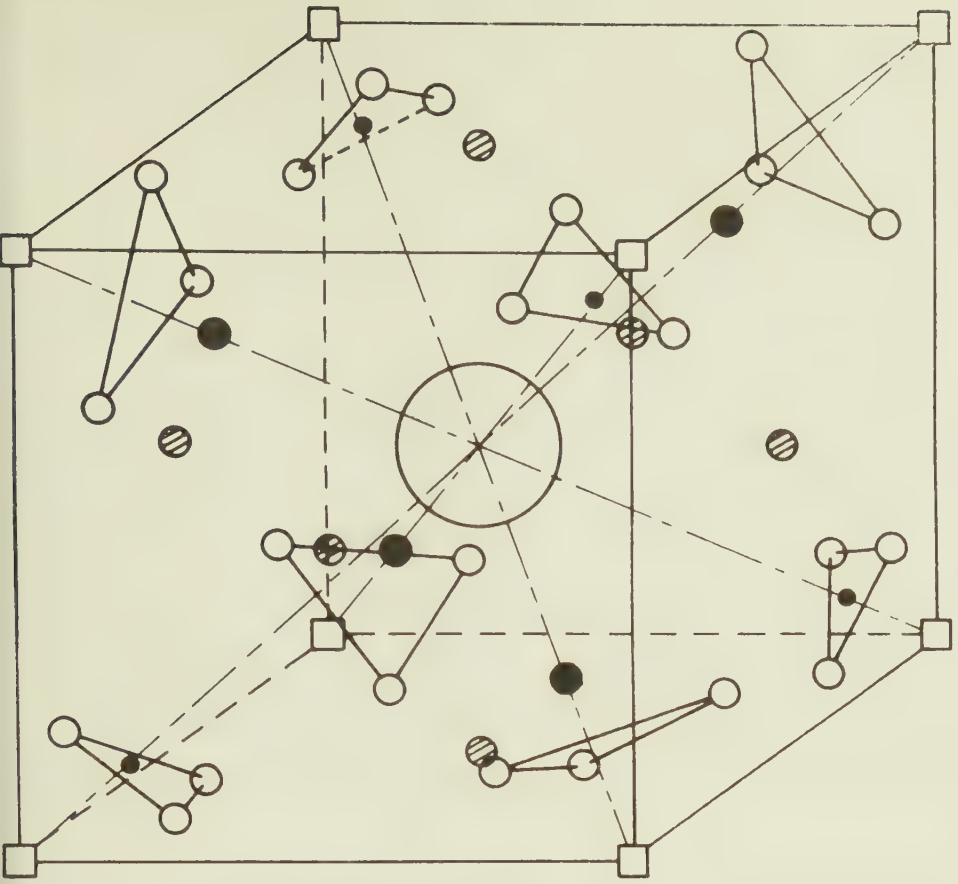
Si l'on admet avec W. JEITSCHKO et T.A. BITHER (54) que la structure est en fait pseudo-cubique avec une très légère distorsion on est tenté d'expliquer la localisation du lithium Li_I par l'existence de microdomaines ferroélectriques ou antiferroélectriques dans lesquels les positions de Li_I diffèreraient légèrement. La symétrie cubique que laisse supposer l'étude par diffraction X résulterait alors d'une compensation à grande distance entre ces microdomaines. Cette hypothèse semble confirmée par une observation au microscope polarisant de H. SCHMID (58).

La position moyenne de Li_I ne se trouve pas à l'intérieur du plan oxygéné.

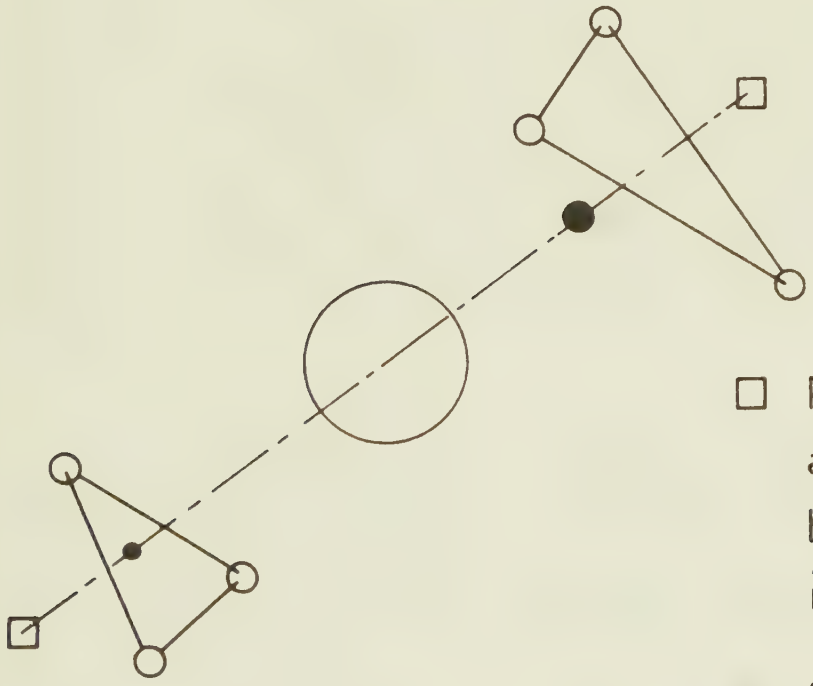
Atomes Li_{II}

Les atomes Li_{II} occupent des sites tétraédriques constitués par trois oxygènes et un chlore. La figure 24a représente 1/8 de la maille boracite. Perpendiculairement à chaque diagonale de ce cube (fig. 24b), des atomes d'oxygène forment des triangles situés de part et d'autre de l'atome de chlore. Dans la moitié d'entre eux un atome de bore se trouve en position centrale, l'autre moitié est constituée par des atomes d'oxygène liés à des atomes de bore différents. C'est entre ces derniers triangles oxygénés et l'atome de chlore que s'intercale le lithium supplémentaire Li_{II}. L'occupation de ces sites à 25 % entraîne l'apparition sur les clichés de rayons X des taches de très faible intensité h h l : h, l = 2n + 1.

Nous n'avons pu mettre en évidence par diffraction électronique une



(a)



[111]

(b)

Cl

O

B

□ Positions 4(a) et 4(b) du 13° atome d'oxygène O_I dans les boracites à cation divalent, ici inoccupées

● Positions disponibles pour Li_{II}

◍ Positions moyennes M pour Li_I

Fig. 24

répartition ordonnée du lithium Li_{II} dans les sites disponibles (*). On peut cependant remarquer que, si la moitié des octaèdres $Cl(Li_I)_6$ est caractérisée par des distances $Li_I - Cl_I$ (2,57 Å) très voisines de celles calculées avec les données de R. D. SHANNON et C. T. PREWITT (55) (2,55 Å), l'autre moitié en revanche comporte des distances interatomiques nettement supérieures ($Li_I - Cl_{II}$ = 2,84 Å). On peut supposer que cet allongement des liaisons Li_I-Cl est lié à un accroissement de la coordinence du chlore résultant de la présence d'atomes Li_{II} qui sont peut-être ordonnés.

Dans leur étude W. JEITSCHKO et T. A. BITHER (54) ont décelé par analyse thermique différentielle deux transformations endothermiques à 37 et 75°C. Ils ont fourni quelques données sur la structure de la variété cubique de haute température à partir de clichés obtenus sur monocristal à 80°C. Leurs résultats sont très voisins des nôtres : ils mettent en évidence également une répartition du lithium entre deux types de sites, dont l'un n'est que partiellement occupé. Ils attribuent les transformations allotropiques à la disparition de la répartition ordonnée de ces atomes dans les sites disponibles.

Etant donné la faible dimension des sites cationiques on ne pouvait envisager raisonnablement une substitution du lithium par le cuivre (r_{Cu^+} = 0,96 Å) ou le sodium (r_{Na^+} = 0,97 Å) ; aucune phase ternaire n'a effectivement été isolée dans les systèmes B_2O_3-Na_2O-NaCl et B_2O_3-Cu_2O-CuCl.

Une tentative de substitution couplée suivant le schéma : $Li^+ + Cl^- = Zn^{2+} + S^{2-}$ a également échoué : le sulfure ZnS est sans action sur les borates de lithium.

* Etude effectuée au centre de Microscopie Electronique de l'Université de Bordeaux I (Professeur CAMBAR).

En résumé l'étude des systèmes B_2O_3-Li_2O-LiX (X = Cl, Br) a permis d'isoler pour la première fois des phases de type boracite à cation monovalent.

Une étude structurale a permis de montrer que le site de l'oxygène O_I était totalement vacant. Les atomes de lithium comportent deux modes de coordination.

CHAPITRE IV

LES SYSTEMES B_2O_3-MO-MX_2 (M = Ca, Sr, Ba, Eu, Pb ; X = Cl, Br)

IV - 1 TRAVAUX ANTERIEURS

Lors d'une étude portant sur la préparation et l'étude des propriétés diélectriques de boracites $M_3B_7O_{13}Cl$ (M = Mg, Zn, Ni, Cd), F. JONA (12) avait envisagé la possibilité d'isoler des phases isotypes de ces composés avec des cations plus volumineux tels que le plomb ou le baryum ($r_{Pb^{2+}} = 1,20$ Å , $r_{Ba^{2+}} = 1,34$ Å). Il a indexé le spectre de la phase obtenue dans le cas du plomb avec un paramètre $a = c\sqrt{3} = 11,28$ Å, voisin de ceux des boracites , ce qui le conduisit à la rattacher au groupe des boracites. Il subsistait cependant aux faibles angles de diffraction des raies supplémentaires non indexées, que l'auteur avait attribuées à des impuretés ou à un abaissement de symétrie.

Nous avons repris cette étude en l'étendant aux autres éléments alcalino-terreux et à l'europium d'une part, au brome d'autre part.

IV - 2 MODES DE PREPARATIONS

IV - 2 - 1 Produits de départ

a) Oxydes

Les oxydes CaO et SrO sont obtenus par calcination sous vide à 1000°C des carbonates correspondants. L'oxyde BaO est préparé à 1100°C par réduction du carbonate de baryum en présence d'une quantité stœchiométrique de carbone :

$$Ba\,CO_3 + C \longrightarrow BaO + 2\,CO\uparrow$$

L'oxyde de plomb est un produit commercial.

L'oxyde d'europium divalent EuO a été préparé selon la méthode

de H. BARNIGHAUSEN et coll. (59, 60) par réduction de l'oxybromure EuOBr par l'hydrure de lithium à 700°C sous vide :

$$2\,EuOBr + 2\,LiH \longrightarrow 2\,EuO + 2\,LiBr\uparrow + H_2\uparrow$$

l'oxybromure EuOBr étant obtenu au préalable par action du brome entraîné par un courant d'azote sur l'oxyde Eu_2O_3 à 720°C.

b) Halogénures

Les halogénures alcalino-terreux sont des produits MERCK. Afin d'éliminer toute trace d'eau nous avons effectué un traitement sous vide dynamique à température progressivement croissante jusqu'à 350 ou 400°C.

Les halogénures anhydres ainsi obtenus sont conservés dans des tubes soigneusement fermés en boîte à gants.

Le chlorure et le bromure d'europium $EuCl_2$ et $EuBr_2$ s'obtiennent par réduction du chlorure trivalent $EuCl_3$, respectivement par l'hydrogène à 650°C et le gaz bromhydrique à 600°C :

$$2\,EuCl_3 + H_2 \longrightarrow 2\,EuCl_2 + 2\,HCl\uparrow$$

$$2\,EuCl_3 + 6\,HBr \longrightarrow 2\,EuBr_2 + 6\,HCl\uparrow + Br_2\uparrow$$

IV - 2 - 2 Méthodes de synthèse

Les réactions s'effectuent en tubes de silice scellés sous vide. Le mélange des produits de départ comporte un excés d'halogénure.

Après deux traitements de 12 à 15h à 900°C, séparés par un broyage en boîte à gants les produits sont lavés à l'eau afin d'éliminer l'excés d'halogénure ; l'étude des spectres de diffraction X montre que la réaction est apparemment totale.

IV - 3 RESULTATS OBTENUS

L'étude des spectres de diffraction X montre l'existence d'une phase ternaire dans chacun des systèmes B_2O_3-MO-MX_2 (M = Ca, Sr, Ba, Eu, Pb ; X = Cl, Br).

Les dosages ont révélé une composition différente de celle des boracites et ont conduit à leur attribuer la formule $M_2B_5O_9X$.

Le tableau XV donne à titre d'exemple les résultats obtenus pour la phase relative au calcium et au chlore après lavage à l'eau.

TABLEAU XV

	Ca	B	Cl	O
% expér.	26,0 ± 0,1	17,6 ± 0,1	11,1 ± 0,1	45,3 ± 0,3
% théor.	25,55	17,23	11,3	45,92

Au cours de ce travail une publication de T.E. PETERS et J. BAGLIO (61) est venue apporter une confirmation de la formule que nous avions adoptée. Ces auteurs ont préparé en effet à partir de mélanges MCO_3, B_2O_3 et MCl_2 portés à 1000°C sous courant d'azote des chloroborates dont la composition la plus probable leur paraissait être $M_2B_5O_9Cl$ (M = Ca, Sr, Ba).

Toutes les phases obtenues se présentent sous forme de poudres blanches, très bien cristallisées, comme le montrent les photographies prises au microscope électronique (fig. 25) (*).

* Etude effectuée au centre de recherche de la Société Rhone-Progil

Fig . 25 Photographies de la phase $Sr_2 B_5 O_9 Br$ prises au microscope électronique (x 3000)

Contrairement aux produits de départ elles ne sont pas sensibles à l'action de l'humidité de l'air.

Les phases comportant un élément alcalino-terreux ou le plomb se décomposent à l'air au-dessus de 500°C avec oxydation et départ de l'halogène. Les phases relatives à l'europium divalent s'oxydent dès 100°C.

IV - 4 ETUDE STRUCTURALE DE LA PHASE $Ca_2B_5O_9Br$

Ayant obtenu des monocristaux de la plupart des phases $M_2B_5O_9X$, nous avons porté notre choix en vue d'une étude structurale sur $Ca_2B_5O_9Br$. Le calcium était en effet parmi les éléments divalents celui qui possédait le plus faible facteur de diffusion, le brome de son côté était plus susceptible de s'en différencier que le chlore. L'étude a été effectuée en collaboration avec D. LLOYD.

IV - 4 - 1 Préparation des monocristaux

Le mélange des produits de départ, comportant un excés d'halogénure, est introduit dans un tube de silice scellé sous vide, porté quelques heures à 1000°C, puis refroidi de 5°C/h jusqu'à 700°C. Tous les cristaux obtenus étaient mâclés, mais nous sommes parvenus en les coupant à isoler des fragments monocristallins ayant la forme de parallélépipèdes.

IV - 4 - 2 Données cristallographiques

Nous avons utilisé un monocristal parallélépipédique de $0,05 \times 0,05 \times 0,18\ mm^3$.

Les diagrammes de Weissenberg montre que cette phase cristallise dans le système orthorhombique. Les paramètres affinés par indexation

du spectre de poudre sont les suivants :

$a = 11,397 \pm 0,002$ Å
$b = 11,255 \pm 0,002$ Å
$c = 6,293 \pm 0,001$ Å

Les conditions d'extinction : h 0 l : h + l = 2n + 1 et 0 k l : k + l = 2n + 1 caractérisent les groupes d'espace Pnnm et Pnn2.

Le coefficient d'absorption linéaire du cristal n'étant que de 66 cm^{-1} pour la radiation Kα du molybdène, nous n'avons pas effectué de correction d'absorption. Nous avons utilisé les facteurs de diffusion du bore et de l'oxygène neutres, du calcium et du brome ionisés de D. T. CROMER et J. T. WABER (49).

IV - 4 - 3 Détermination de la structure

Des calculs de facteurs de structure effectués pour diverses hypothèses basées sur l'examen des pics les plus intenses de la fonction de Patterson tridimensionnelle ont conduit à retenir le groupe spatial non centrosymétrique Pnn2, les atomes de calcium et de brome comportant les positions suivantes :

	x	y	z
Ca_1	0,03	0,25	0,0
Ca_2	0,25	0,46	0,71
Br_1	0	0	0,11
Br_2	0,50	0	0,35

Le coefficient de reliabilité $R = \Sigma \big| |kFo| - |Fc| \big| / \Sigma |kFo|$ est alors de 0,30 (les facteurs d'agitation thermique isotropes étant arbitrairement fixés à 1 $Å^2$). Après quelques cycles d'affinement utilisant la méthode des blocs

diagonaux il s'abaisse à 0,25. Une synthèse de Fourier tridimensionnelle calculée en donnant leur signe aux facteurs de structure des atomes de calcium et de brome laisse apparaître la position des 9 atomes d'oxygène et des 5 atomes de bore. Nous avons affiné ces positions atomiques en ne prenant en considération que les 798 réflexions telles que $I \geqslant 2\sigma$ (I). Après quelques cycles d'affinement le coefficient de reliabilité se stabilise à R = 0,065. Au stade final nous avons utilisé le programme à matrice complète de W. R. BUSING et coll. (46) qui nous a permis de déterminer les facteurs d'agitation thermique anisotropes des atomes de calcium et de brome. Après trois cycles de calcul le coefficient de reliabilité prend la valeur finale : R = 0,034.

La liste des facteurs de structure observés et calculés est donnée au tableau XVI. Les positions atomiques et les facteurs d'agitation thermique avec leurs déviations standards sont rassemblés au tableau XVII.

IV - 4 - 4 Description de la structure

Le bore possède à la fois les coordinences 4 et 3. Les atomes B (1), B(2), B (3) sont au centre de tétraèdres oxygénés qui, liés par des sommets communs, forment des chaînes parallèles à l'axe Oz. Les atomes B (4) et B (5) lient ces chaînes entre elles suivant les directions x et y ; ils comportent une coordinence triangulaire. La projection d'une demi-maille sur le plan x O z laisse apparaître ces chaînes et les triangles B (4) O_3 (fig. 26). La projection sur le plan x O y montre les tunnels constitués par cet assemblage au sein desquels s'insèrent les atomes de brome (fig. 27).

Les distances et les angles interatomiques sont rassemblés au tableau XVIII. La distance moyenne bore-oxygène pour les coordinences tétraédriques et triangulaires sont respectivement de 1,47 Å et de 1,37 Å. Ces valeurs sont très proches de celles calculées avec les données de R. D. SHANNON et C. T. PREWITT (55) qui sont de 1,50 Å et de 1,38 Å.

TABLEAU XVI a

Facteurs de structure des 798 réflexions observées telles que $I \geqslant 2\,\sigma(I)$

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
2	0	0	122	95	5	2	1	101	101	7	8	2	80				3	3	89	86	2	3	4	53	48	8	12	1	50	34
4	0	0	795	850	6	2	1	79	77	5	8	2	73				4	3	208	203	5	3	4	56	50	11	12	1	67	56
6	0	0	73	57	7	2	1	179	174	4	8	2	80				4	3	140	141	6	3	4	156	150	9	13	1	65	66
8	0	0	320	318	8	2	1	63	64	3	8	2	167	16			4	3	150	144	8	3	4	94	102	5	13	1	48	46
10	0	0	104	102	9	2	1	147	143	2	8	2	96	85			4	3	66	64	4	4	4	173	167	4	13	1	59	67
12	0	0	183	184	0	2	1	48	42	1	8	2	72	67			4	3	169	168	0	4	4	180	183	1	14	1	65	50
12	1	0	81	78	1	2	1	206	214	0	8	2	101	101			4	3	109	104	8	4	4	76	76	3	14	1	55	49
8	1	0	133	135	3	2	1	129	127	1	7	2	187	184			4	3	156	154	2	4	4	53	47	5	14	1	70	73
7	1	0	75	72	4	3	1	65	63	2	7	2	51	53			4	3	103	103	4	4	4	264	262	13	14	1	97	99
6	1	0	78	76	2	3	1	133	131	3	7	2	242	239			5	3	97	96	5	4	4	50	52	6	14	2	64	53
5	1	0	100	93	1	3	1	101	101	4	7	2	92	95			5	3	93	96	3	4	4	233	230	4	13	2	53	46
4	1	0	60	58	0	3	1	116	121	5	7	2	225	230			5	3	88	90	7	4	4	266	267	10	12	2	70	75
3	1	0	78	70	4	3	1	164	157	6	7	2	66	63																
2	1	0	24	12	8	3	1	164	165	7	7	2	195	192																
1	1	0	26	25	7	3	1	135	136	8	7	2	87	90																
0	2	0	115	87	6	3	1	121	117	9	7	2	145	141																
1	2	0	13	11	5	3	1	241	236	11	7	2	114	114																
2	2	0	43	14	4	3	1	246	242	13	7	2	113	109																
4	2	0	415	415	1	3	1	114	113	12	6	2	73	69																
5	2	0	51	48	2	3	1	154	181	11	6	2	87	85																
6	2	0	130	124	3	3	1	121	120	9	6	2	53	59																
8	2	0	442	434	5	3	1	434	425	7	6	2	69	70																
10	2	0	69	67	4	4	1	256	254	6	6	2	47	48																
12	2	0	206	205	3	4	1	84	80	5	6	2	86	87																
14	2	0	153	156	2	4	1	254	255	4	6	2	139	132																
8	3	0	86	86	5	4	1	336	326	3	6	2	90	84																
7	3	0	52	54	7	4	1	147	142	2	6	2	118	118																
6	3	0	107	102	9	4	1	130	131	1	6	2	94	88																
5	3	0	86	82	1	5	1	73	76	0	6	2	187	177																
4	3	0	50	48	2	5	1	158	153	1	5	2	290	292																
3	3	0	53	54	3	5	1	105	102	2	5	2	76	73																
2	3	0	47	46	4	5	1	66	62	3	5	2	229	226																
0	4	0	796	844	6	5	1	121	120	4	5	2	119	116																
1	4	0	89	90	5	5	1	248	242	5	5	2	165	160																
2	4	0	405	401	7	5	1	192	188	6	5	2	86	85																
3	4	0	125	122	8	5	1	145	145	7	5	2	195	197																
4	4	0	398	390	9	5	1	101	98	9	5	2	177	176																
5	4	0	59	58	6	5	1	306	299	10	5	2	79	85																
6	4	0	191	190	3	5	1	262	255	11	5	2	161	169																
7	4	0	165	165	2	5	1	201	200	13	5	2	116	117																
8	4	0	196	188	1	5	1	225	217	10	4	2	65	68																
9	4	0	112	114	0	5	1	271	250	12	4	2	87	84																
10	4	0	141	141	1	6	1	139	136	9	4	2	94	97																
11	4	0	81	82	2	6	1	65	84	7	4	2	118	116																
12	4	0	148	154	3	6	1	97	86	6	4	2	75	71																
13	4	0	107	104	4	6	1	56	54	5	4	2	141	145																
12	5	0	67	65	5	6	1	112	116	4	4	2	105	99																
9	5	0	46	52	6	6	1	57	59	3	4	2	254	240																
8	5	0	69	71	7	6	1	86	75	2	4	2	256	247																
6	5	0	105	98	8	6	1	168	171	1	4	2	215	203																
5	5	0	46	48	10	6	1	57	55	0	4	2	47	46																
4	5	0	40	37	11	6	1	150	144	1	3	2	246	247																
2	5	0	84	85	13	6	1	126	135	2	3	2	68	67																
0	6	0	56	38	14	7	1	84	84	3	3	2	201	179																
1	6	0	41	50	11	7	1	88	86	4	3	2	215	214																
2	6	0	131	125	7	7	1	73	84	5	3	2	280	278																
5	6	0	91	88		7	1	156	156	7	3	2	213	213																
4	6	0	192	192		7	1	162	151	8	3	2	78	84																
8	6	0	273	276		7	1	190	197	9	3	2	182	181																
10	6	0	138	135	3	7	1	127	122	10	3	2	70	73																
11	6	0	39	41	2	7	1	113	105	11	3	2	138	135																
12	6	0	208	206	1	7	1	210	217	13	3	2	134	139																
14	6	0	158	160	0	7	1	129	124	12	2	2	62	56																
7	7	0	69	68	1	8	1	282	280	10	2	2	94	97																
6	7	0	147	146				200	198	8	2	2	149	141																
5	7	0	96	94	2	8	1	69	66	7	2	2	62	61																
3	7	0	67	64	3	8	1	210	211	6	2	2	107	101																
0	8	0	300	294	5	8	1	187	184	5	2	2	97	93																
2	7	0	122	121	7	8	1	142	140	4	2	2	268	260																
1	8	0	53	51	9	8	1	86	83	3	2	2	95	92																
2	8	0	434	432	14	9	1	124	114	2	2	2	123	122																
3	8	0	73	77	11	9	1	125	126	1	2	2	149	145																
4	8	0	183	178	10	9	1	137	133	0	2	2	286	286																
6	8	0	286	283	8	9	1	100	98	1	1	2	336	338																
7	8	0	94	91	7	9	1	159	159	2	1	2	132	127																
8	8	0	100	93	6	9	1	142	149	3	1	2	235	231																
10	8	0	162	166	5	9	1	79	79	4	1	2	198	182																
12	8	0	75	72	4	9	1	124	132	5	1	2	301	298																
13	8	0	70	59	3	9	1	163	163	6	1	2	89	85																
7	9	0	77	75	2	9	1	212	205	7	1	2	148	151																
6	9	0	91	81	0	9	1	154	145	9	1	2	246	251																
5	9	0	101	104	1	10	1	84	83	10	1	2	94	90																
3	9	0	65	69	3	10	1	86	76	11	1	2	117	110																
2	9	0	99	99	5	10	1	83	83	13	1	2	173	178																
0	10	0	99	96	7	10	1	74	69	12	0	2	149	157																
1	10	0	93	93	9	10	1	100	105	10	0	2	144	152																
2	10	0	89	85	13	10	1	100	101	8	0	2	107	104																
3	10	0	58	61	10	11	1	118	108	6	0	2	107	102																
4	10	0	117	114	9	11	1	133	135	4	0	2	249	238																
5	10	0	122	123	7	11	1	80	81	2	0	2	203	201																
6	10	0	157	155	6	11	1	103	106	0	0	2	146	142																
8	10	0	121	121	5	11	1	162	156	1	0	3	248	234																
12	10	0	92	84	2	11	1	208	205	3	0	3	155	154																
10	10	0	193	198	0	11	1	116	120	5	0	3	192	185																
14	10	0	185	188	1	12	1	144	145	7	0	3	185	175																
6	11	0	85	79	3	12	1	154	156	9	0	3	124	119																
2	11	0	90	97	5	12	1	98	98	11	0	3	171	172																
0	12	0	146	143	7	12	1	123	124	13	0	3	110	110																
2	12	0	305	305	14	13	1	117	112	14	1	3	112	109																
4	12	0	126	127	10	13	1	136	133	13	1	3	75	67																
6	12	0	237	235	7	13	1	83	86	10	1	3	159	160																
8	12	0	66	58	6	13	1	157	162	9	1	3	141	140																
10	12	0	135	140	2	13	1	156	161	8	1	3	54	57																
6	13	0	80	74	0	13	1	66	62	7	1	3	106	106																
2	13	0	87	88	9	14	1	92	94	6	1	3	254	256																
2	14	0	151	156	2	14	2	130	130	5	1	3	117	117																
6	14	0	168	162	1	13	2	120	131	4	1	3	87	85																
10	14	0	180	177	3	13	2	116	116	3	1	3	76	74																
14	14	0	148	145	5	13	2	99	94	2	1	3	358	355																
0	16	0	173	177	7	13	2	105	111	1	1	3	238	216																
1	0	1	234	227	9	13	2	93	100	0	1	3	132	129																
3	0	1	410	410	11	13	2	116	115	1	2	3	356	353																
5	0	1	301	286	6	12	2	68	78	3	2	3	244	238																
7	0	1	278	276	4	12	2	87	81	4	2	3	56	57																
9	0	1	73	72	0	12	2	130	131	5	2	3	159	161																
11	0	1	93	95	1	11	2	159	152	6	2	3	69	71																
13	1	1	67	67	3	11	2	168	163	7	2	3	152	144																
12	1	1	182	182	4	11	2	61	57	8	2	3	46	49																
10	1	1	70	70	5	11	2	169	176	9	2	3	133	134																
9	1	1	191	184	7	11	2	129	134	11	2	3	81	79																
8	1	1	248	243	9	11	2	114	109	13	2	3	75	80																
7	1	1	92	83	6	10	2	79	76	14	3	3	108	100																
6	1	1	135	134	2	10	2	214	217	11	3	3	97	101																
5	1	1	212	206	1	9	2	206	211	10	3	3	166	164																
4	1	1	297	291	3	9	2	163	164	9	3	3	72	74																
3	1	1	117	113	4	9	2	90	87	8	3	3	55	54																
2	1	1	200	202	5	9	2	136	131	7	3	3	154	151																
1	1	1	37	34	7	9	2	145	144	6	3	3	186	179																
0	1	1	268	260	9	9	2	151	155	5	3	3	46	44																
1	2	1	149	145	11	9	2	142	144	4	3	3	77	77																
2	2	1	96	91	13	9	2	82	96	3	3	3	108	110																
3	2	1	189	177	9	8	2	89	98	2	3	3	223	211																
4	2	1	79	75						1	3	3	69	66																

TABLEAU XVI b

Facteurs de structure des 253 réflexions non observées dont nous avons conservé les intensités mesurées

H	K	L	Fo	|Fc|
14	0	0	50	10
14	1	0	50	2
12	1	0	28	24
8	2	0	33	3
4	2	0	22	26
10	3	0	29	12
12	3	0	27	31
14	3	0	26	13
4	3	0	32	8
14	4	0	30	1
10	5	0	35	11
12	5	0	30	8
14	5	0	25	0
1	6	0	16	15
9	6	0	25	14
12	6	0	20	5
14	7	0	32	24
13	7	0	31	7
9	7	0	26	17
8	7	0	19	4
4	7	0	21	0
1	7	0	19	7
14	8	0	34	6
10	9	0	27	30
8	9	0	27	19
7	10	0	27	29
13	10	0	32	10
11	11	0	30	2
9	11	0	24	7
14	12	0	33	24
12	12	0	34	20
10	13	0	35	18
14	13	0	37	1
8	13	0	32	17
7	13	0	31	0
5	13	0	30	9
4	13	0	29	17
8	13	0	29	23
6	14	0	30	10
9	14	0	31	31
13	14	0	37	16
13	0	1	24	16
14	1	1	30	44
12	2	1	30	5
13	3	1	29	42
12	4	1	28	23
14	4	1	29	9
10	6	1	28	24
14	8	1	33	36
7	10	1	24	24
12	11	1	34	37
14	11	1	33	38
10	12	1	34	15
9	12	1	29	16
11	12	1	32	10
13	12	1	35	14
14	13	1	36	8
12	13	1	36	22
14	13	1	35	17
8	13	1	37	34
7	13	1	29	25
4	13	1	29	15
2	14	1	30	17
4	14	1	31	18
6	14	1	32	38
8	14	1	33	26
10	14	1	35	22
12	14	1	36	14
14	14	1	38	13
14	14	2	38	50
7	14	2	33	22
5	14	2	32	22
3	14	2	31	8
2	13	2	29	15
6	13	2	31	39
10	12	2	34	46
14	13	2	38	18
13	12	2	36	10
12	12	2	35	50
11	12	2	34	10
7	12	2	30	7
1	12	2	28	26
2	11	2	26	14
12	11	2	34	12
14	10	2	35	25
13	10	2	34	41
12	10	2	33	54
10	10	2	31	9
8	9	2	23	17
12	9	2	32	1
14	9	2	34	30
11	8	2	33	48
12	8	2	33	13
10	8	2	27	44
14	8	2	31	0
13	7	2	29	17
14	6	2	34	4
12	4	3	29	36
14	3	3	30	21
11	4	3	29	25
10	4	3	27	10
12	4	3	29	25
14	4	3	32	2
11	5	3	28	7
2	6	3	21	16
14	7	3	34	98
13	7	3	32	12
5	7	3	24	10
14	8	3	34	9
10	10	3	32	13
14	11	3	37	55
13	11	3	36	13
10	11	3	33	31
1	11	3	27	12
10	12	3	34	12
12	12	3	35	16
14	13	3	38	34
11	13	3	37	44
11	13	3	36	15
5	13	3	30	50
2	14	3	32	25
4	14	3	32	14
10	14	3	36	27
11	14	3	37	46
12	14	3	37	8
13	14	3	39	11
14	14	4	39	5
13	14	4	39	6
10	14	4	37	73
7	14	4	35	26
1	13	4	31	85
4	13	4	32	36
7	13	4	34	23
10	13	4	36	34
11	13	4	36	21
11	12	4	33	16
7	12	4	32	20
3	12	4	30	21
1	12	4	30	20
1	11	4	29	11
5	11	4	30	17
12	11	4	35	25
14	10	4	37	18
13	10	4	36	25
11	10	4	36	24
9	10	4	32	13
3	10	4	28	32
2	9	4	26	14
9	9	4	31	19
12	9	4	34	50
13	8	4	34	54
10	7	4	30	36
11	7	4	31	55
13	7	4	33	49
14	7	4	35	21
11	6	4	33	52
14	5	4	30	15
12	5	4	31	41
13	5	4	32	20
11	3	4	27	22
11	2	4	28	31
12	1	4	30	24
9	0	5	28	39
13	0	5	32	28
2	2	5	24	17
8	5	5	27	27
12	2	5	31	12
13	2	5	33	34
10	4	5	30	21
14	4	5	34	9
13	5	5	34	32
8	6	5	27	12
8	6	5	29	12
10	6	5	30	21
2	8	5	27	33
6	8	5	29	16
14	8	5	36	16
13	9	5	36	32
12	9	5	35	54
1	9	5	28	5
4	10	5	30	23
6	10	5	31	2
7	10	5	32	38
12	10	5	36	21
14	10	5	37	23
13	11	5	37	54
10	11	5	35	44
7	11	5	33	16
4	12	5	32	20
5	12	5	33	60
8	12	5	34	34
11	12	5	36	16
12	12	5	37	27
14	12	5	38	9
13	13	5	39	35
11	13	5	38	20
8	13	5	37	32
5	13	5	34	44
4	14	5	34	29
6	14	5	34	12
8	14	5	35	8
10	14	5	36	16
12	14	5	37	59
13	13	6	34	35
12	13	6	35	5
5	8	5	30	20
14	9	5	37	44

TABLEAU XVI c

Facteurs de structure des 200 réflexions dont les intensités très faibles ont été fixées à 8

H	K	L	Fo	|Fc|
13	7	0	26	18
11	5	0	9	29
7	5	0	23	17
3	6	0	8	17
5	6	0	25	29
7	6	0	31	36
11	6	0	39	40
14	7	0	36	37
11	7	0	40	31
5	8	0	20	11
9	8	0	33	33
14	8	0	43	37
12	9	0	55	60
14	9	0	56	52
11	9	0	37	24
9	10	0	26	24
12	10	0	37	24
14	10	0	20	13
1	2	0	13	11
7	2	0	9	9
4	9	0	8	8
10	11	0	27	22
9	11	0	26	26
7	11	0	26	16
4	11	0	25	32
3	12	0	35	32
5	12	0	40	40
12	13	0	35	25
11	13	0	34	40
10	13	0	34	22
9	13	0	34	31
9	13	0	40	46
8	13	0	45	37
7	13	0	46	46
6	13	0	45	49
5	13	0	47	41
7	14	0	46	46
11	14	0	52	62
13	14	0	53	33
12	14	0	43	46
11	14	0	35	21
9	14	0	31	31
8	14	0	46	57
4	14	0	49	45
3	14	0	31	24
0	14	0	46	62
8	13	0	50	51
12	13	0	29	6
13	13	0	54	68
14	12	0	73	66
11	14	0	54	26
0	12	0	71	38
12	2	1	16	14
14	4	1	24	15
14	4	1	13	14
14	6	1	24	18
4	8	1	29	30
0	8	1	34	32
12	8	1	41	34
10	9	1	38	43
13	9	1	53	57
4	10	1	18	25
6	10	1	16	26
8	10	1	16	27
10	10	1	28	26
12	10	1	30	27
14	10	1	44	37
14	11	1	69	78
8	11	1	33	42
1	11	1	33	32
4	12	1	37	27
9	12	1	45	49
11	12	1	47	41
7	14	1	46	46
11	14	1	52	62
13	14	2	53	33
12	14	2	43	46
11	14	2	25	21
10	14	2	27	43
9	14	2	21	31
8	14	2	26	37
6	14	2	49	45
3	14	2	31	24
0	14	2	46	62
8	13	2	50	51
12	13	2	29	6
13	13	2	54	68
14	12	2	73	66
9	12	2	30	20
0	12	2	44	42
5	12	2	37	26
3	12	2	14	9
10	11	2	45	50
4	11	2	40	27
8	12	2	37	22
12	11	2	41	31
14	10	2	34	30
11	10	2	33	43
12	8	2	47	50
8	8	2	32	19
12	5	2	10	14
14	5	2	27	26
14	4	2	25	40
11	1	3	30	22
2	2	3	22	25
10	2	3	37	46
14	2	3	15	37
12	3	3	17	17
5	5	3	21	20
7	5	3	27	26
3	5	3	24	33
12	6	3	18	28
12	7	3	44	50
9	7	3	37	43
8	8	3	22	29
14	8	3	40	35
12	8	3	42	44
14	9	3	43	42
11	9	3	30	16
4	10	3	16	25
6	10	3	34	37
11	10	3	36	54
12	10	3	51	4
13	10	3	62	55
14	10	3	31	22
9	11	3	42	32
6	11	3	37	35
5	11	3	39	28
2	12	3	31	22
4	12	3	23	24
8	12	3	43	39
8	12	3	24	37
13	12	3	67	63
14	12	3	60	12
14	13	3	59	51
9	13	3	58	49
6	13	3	47	57
6	14	3	46	46
8	14	3	39	11
9	14	3	61	48
12	14	3	66	51
11	14	4	66	10
9	14	4	36	37
5	14	4	54	43
3	13	4	48	49
2	13	4	42	21
5	13	4	32	17
8	13	4	36	62
12	13	4	32	32
13	13	4	48	6
14	13	4	36	3
13	12	4	42	15
9	12	4	45	38
5	12	4	32	12
2	11	4	25	17
5	11	4	32	16
8	11	4	47	31
7	11	4	38	34
9	11	4	28	19
11	11	4	34	20
11	11	4	60	52
10	10	4	42	35
7	10	4	40	47
5	10	4	43	37
4	9	4	25	8
5	9	4	34	28
7	9	4	25	8
10	9	4	42	38
11	9	4	46	44
13	9	4	27	39
14	9	4	22	17
1	7	4	33	40
12	7	4	44	40
11	6	4	48	51
4	5	4	20	16
7	5	4	30	33
14	5	4	39	20
13	4	4	53	54
1	3	4	26	31
7	3	4	30	30
13	3	4	37	49
14	3	4	33	31
13	2	4	31	35
12	2	4	42	50
9	2	4	31	32
4	1	4	10	19
11	1	4	14	20
13	1	4	48	24
14	1	4	54	36
13	1	4	36	11
12	1	4	48	61
8	2	4	33	28
6	2	4	22	20
10	2	4	29	30
14	2	4	27	19
7	3	4	37	37
2	4	4	31	24
6	4	4	37	44
12	4	4	44	44
13	4	5	55	54
8	6	5	24	34
8	6	5	24	12
11	7	5	38	50
14	8	5	21	13
11	8	5	38	50
10	8	5	36	34
1	9	5	22	6
4	10	5	30	23
6	10	5	31	2
7	10	5	32	38
12	10	5	36	21
14	10	5	37	23
13	11	5	37	54
10	11	5	35	44
7	11	5	33	16
4	12	5	32	20
5	12	5	33	60
8	12	5	34	34
11	12	5	36	16
12	12	5	37	27
14	12	5	38	9
13	13	5	39	35
11	13	5	38	20
8	13	5	37	32
5	13	5	34	44
4	14	5	34	29
6	14	5	34	12
8	14	5	35	8
10	14	5	36	16
12	14	5	37	59
13	13	6	34	35
12	13	6	35	5
5	8	5	30	20
14	9	5	37	44

TABLEAU XVII

Positions		x	y	z	B ($Å^2$)
4c	Ca_1	0,0334 (1)	0,2551 (2)	0,0399 (5)	†
4c	Ca_2	0,2527 (2)	0,4615 (1)	0,7061 (5)	†
2a	Br_1	0	0	0,1215 (4)	†
2b	Br_2	0,5	0	0,3570 (4)	†
4c	B_4	0,4725 (7)	0,2473 (13)	0,9986 (26)	0,57 (23)
4c	B_2	0,1937 (10)	0,2207 (10)	0,5446 (24)	0,65 (27)
4c	B_3	0,2747 (9)	0,1785 (11)	0,9004 (25)	0,84 (28)
4c	B_1	0,3072 (9)	0,2908 (10)	0,2291 (25)	0,55 (25)
4c	B_5	0,2359 (8)	0,0137 (9)	0,6656 (21)	0,38 (26)
4c	O_1	0,2490 (5)	0,1911 (5)	0,1236 (13)	0,47 (14)
4c	O_2	0,4358 (6)	0,2813 (6)	0,2006 (14)	0,99 (18)
4c	O_3	0,0871 (5)	0,2566 (6)	0,4317 (12)	0,73 (17)
4c	O_4	0,2896 (5)	0,2947 (6)	0,4551 (13)	0,59 (16)
4c	O_5	0,2148 (5)	0,0927 (5)	0,5064 (14)	0,59 (16)
4c	O_6	0,1865 (5)	0,2451 (6)	0,7719 (13)	0,55 (16)
4c	O_7	0,3937 (5)	0,2171 (5)	0,8457 (14)	0,54 (14)
4c	O_8	0,2647 (5)	0,0501 (5)	0,8651 (15)	0,92 (18)
4c	O_9	0,2654 (5)	0,3965 (5)	0,1066 (13)	0,98 (18)

Coordonnées réduites et coefficients d'agitation thermique isotropes avec leurs déviations standards.

†

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Ca_1	181 (12)	144 (12)	357 (80)	57 (11)	69 (21)	-10 (28)
Ca_2	132 (10)	131 (10)	243 (73)	-17 (13)	40 (27)	-47 (23)
Br_1	126 (10)	146 (11)	1752 (68)	3 (8)	0	0
Br_2	164 (10)	168 (11)	1374 (62)	-27 (8)	0	0

Coefficients d'agitation thermique anisotropes(multipliés par 10^5), qui, dans ce cas, sont de la forme :

$$\exp - (\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{23}kl + 2\beta_{13}hl)$$

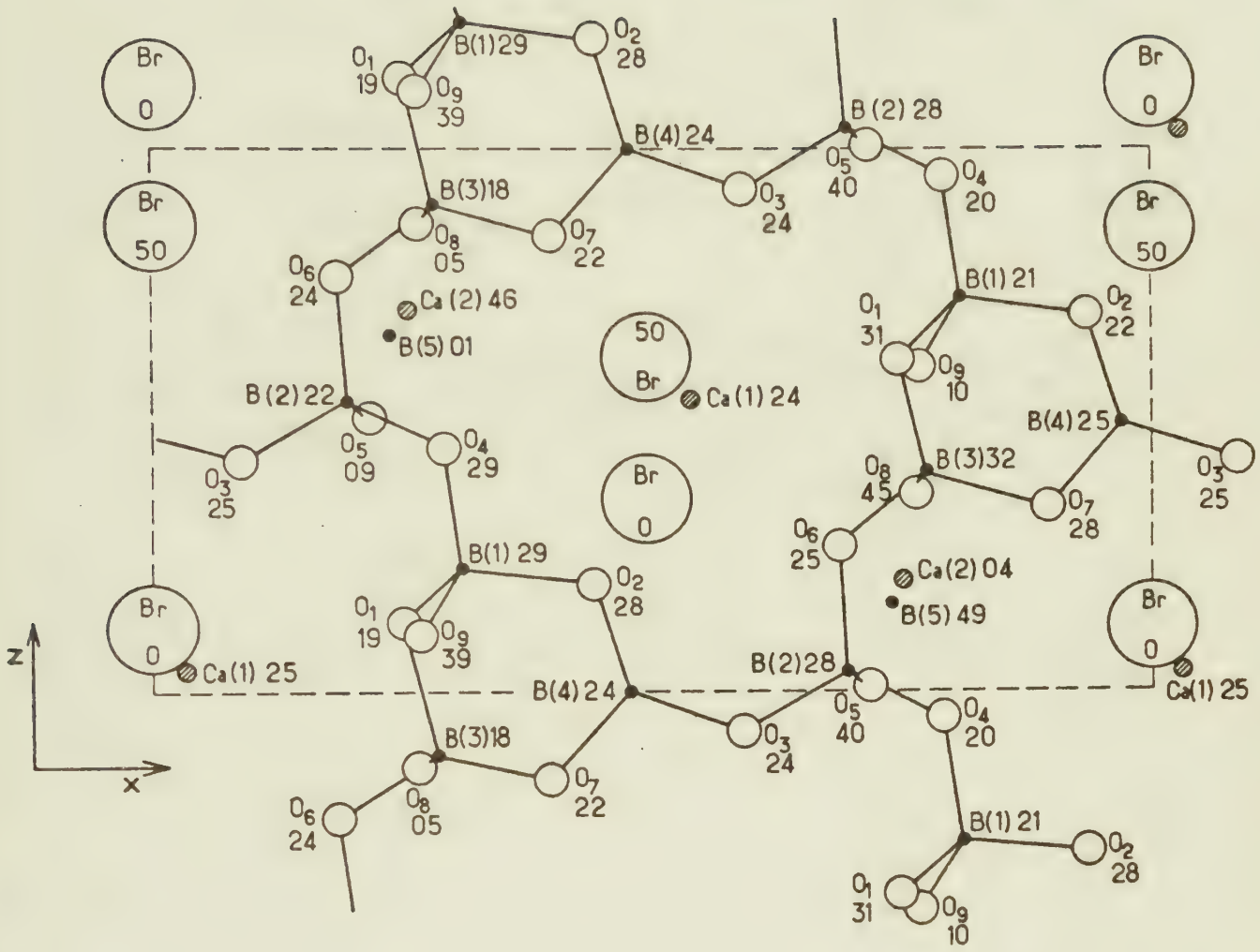


Fig. 26 Projection d'une demi_maille de la phase $Ca_2B_5O_9Br$ sur le plan x O z

(les cotes des atomes sont multipliées par 100)

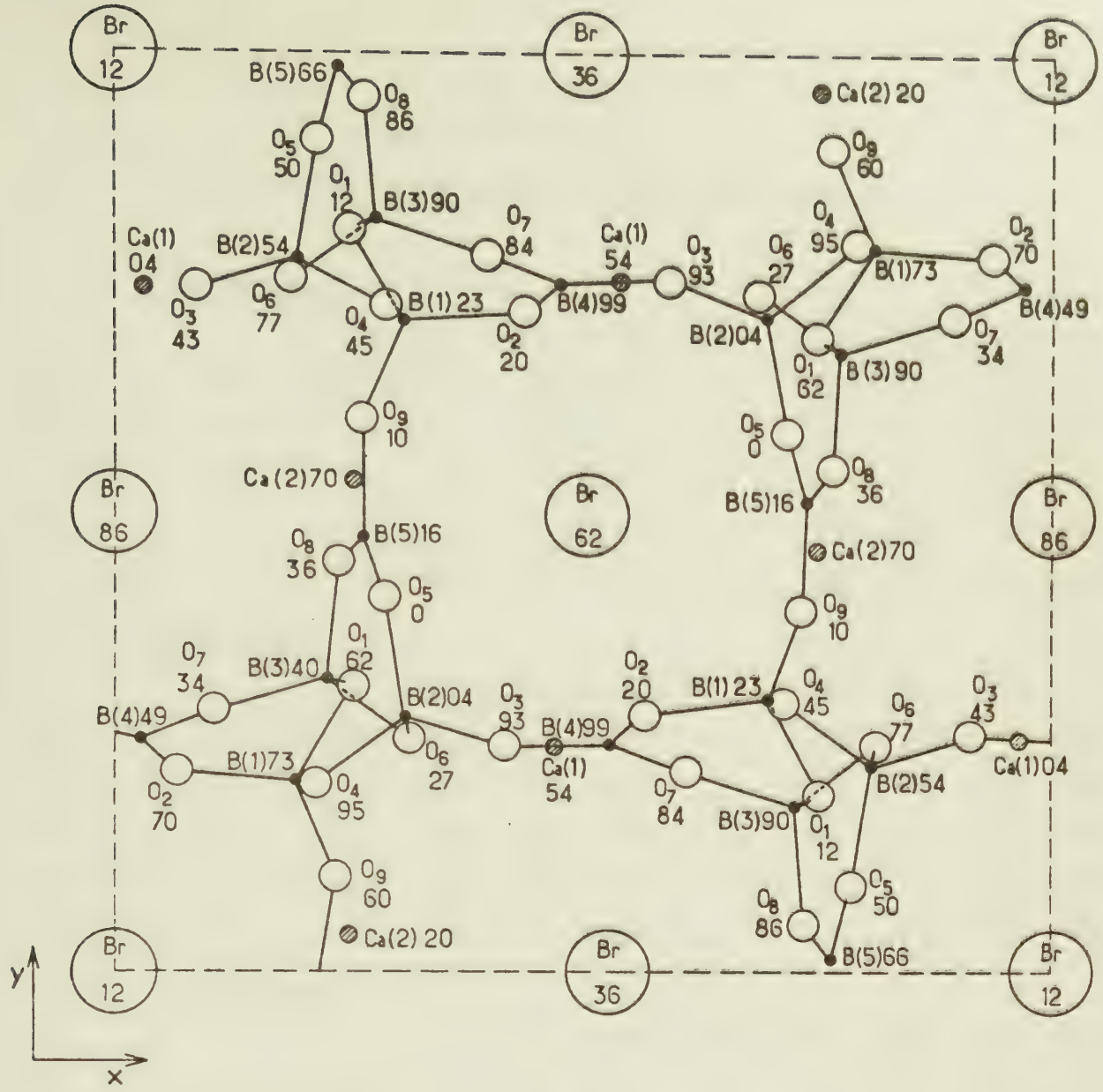


Fig. 27 Projection de la maille de $Ca_2B_5O_9Br$ sur le plan xOy (les cotes des atomes sont multipliées par 100)

TABLEAU XVIII

Distances (en Å) et angles interatomiques

Tétraèdre 1

	$O_1 - O_2$ 2,41 ± 0,01	$O_4 - B_1 - O_2$ 105 ± 2°
$B_1 - O_1$ 1,40 ± 0,03	$O_1 - O_9$ 2,32	$O_4 - B_1 - O_9$ 116
$B_1 - O_2$ 1,48	$O_1 - O_4$ 2,43	$O_4 - B_1 - O_1$ 114
$B_1 - O_4$ 1,44	$O_2 - O_4$ 2,32	$O_1 - B_1 - O_2$ 110
$B_1 - O_9$ 1,49	$O_2 - O_9$ 2,40	$O_2 - B_1 - O_9$ 108
moyenne 1,47	$O_4 - O_9$ 2,49	$O_9 - B_1 - O_1$ 103

Tétraèdre 2

	$O_3 - O_4$ 2,35 ± 0,01	$O_6 - B_2 - O_3$ 112 ± 2°
$B_2 - O_3$ 1,46 ± 0,03	$O_3 - O_5$ 2,38	$O_6 - B_2 - O_4$ 108
$B_2 - O_4$ 1,47	$O_3 - O_6$ 2,43	$O_6 - B_2 - O_5$ 110
$B_2 - O_5$ 1,49	$O_6 - O_5$ 2,42	$O_5 - B_2 - O_4$ 112
$B_2 - O_6$ 1,47	$O_6 - O_4$ 2,38	$O_4 - B_2 - O_3$ 107
moyenne 1,47	$O_4 - O_5$ 2,45	$O_3 - B_2 - O_5$ 108

Tétraèdre 3

	$O_7 - O_8$ 2,39 ± 0,01	$O_1 - B_3 - O_7$ 112 ± 2°
$B_3 - O_1$ 1,43 ± 0,03	$O_1 - O_6$ 2,40	$O_1 - B_3 - O_8$ 103
$B_3 - O_6$ 1,48	$O_1 - O_7$ 2,42	$O_1 - B_3 - O_6$ 110
$B_3 - O_7$ 1,47	$O_1 - O_8$ 2,28	$O_6 - B_3 - O_7$ 111
$B_3 - O_8$ 1,47	$O_6 - O_7$ 2,43	$O_7 - B_3 - O_8$ 109
moyenne 1,47	$O_6 - O_7$ 2,44	$O_8 - B_3 - O_6$ 111

Triangle 1

$B_4 - O_2$ 1,38 ± 0,03	$O_2 - O_{3i}$ 2,45 ± 0,01	$O_2 - B_4 - O_7$ 121 ± 2°
$B_4 - O_{3i}$ 1,37	$O_2 - O_7$ 2,39	$O_7 - B_4 - O_{3i}$ 114
$B_4 - O_7$ 1,36	$O_{3i} - O_1$ 2,29	$O_3 - B_4 - O_2$ 125
moyenne 1,37		

Triangle 2

$B_5 - O_9$ 1,38 ± 0,03	$O_{5ii} - O_{8ii}$ 2,38 ± 0,01	$O_9 - B_5 - O_{5ii}$ 114 ± 2°
$B_5 - O_{8ii}$ 1,35	$O_{5ii} - O_9$ 2,31	$O_{5ii} - B_5 - O_{8ii}$ 122
$B_5 - O_{5ii}$ 1,37	$O_{8ii} - O_9$ 2,40	$O_{8ii} - B_5 - O_9$ 123
moyenne 1,37		

TABLEAU XVIII (suite)

$Ca_1 - Br_1$	$2,941 \pm 0,004$	$Ca_2 - Br_1$	2,901
$Ca_1 - Br_2$	3,012	$Ca_2 - Br_2$	3,064

Polyèdre $Ca_1 - O_x$		Polyèdre $Ca_2 - O_x$	
$Ca_1 - O_7$	$2,52 \pm 0,02$	$Ca_2 - O_9$	$2,63 \pm 0,02$
$Ca_1 - O_2$	2,45	$Ca_2 - O_4$	2,49
$Ca_1 - O_4$	2,89	$Ca_2 - O_6$	2,59
$Ca_1 - O_{6i}$	2,42	$Ca_2 - O_{8ii}$	2,37
$Ca_1 - O_{3i}$	2,54	$Ca_2 - O_{5ii}$	2,42
$Ca_1 - O_{1i}$	2,61	$Ca_2 - O_{1ii}$	2,63
moyenne	2,57	moyenne	2,52

Passage d'un atome en position générale aux atomes notés i et ii :

x	y	z	
$\frac{1}{2} - x$	$\frac{1}{2} + y$	$\frac{1}{2} + z$	i
$\frac{1}{2} + x$	$\frac{1}{2} - y$	$\frac{1}{2} + z$	ii

Les atomes de calcium alternent suivant Oz avec les triangles BO_3 et suivant Ox et Oy avec les atomes de brome. Ils se répartissent dans deux types de sites très voisins (fig. 26 et 28) que l'on peut décrire comme des bipyramides distordues à base hexagonale dont deux halogènes occupent les sommets et six oxygènes constituent la base.

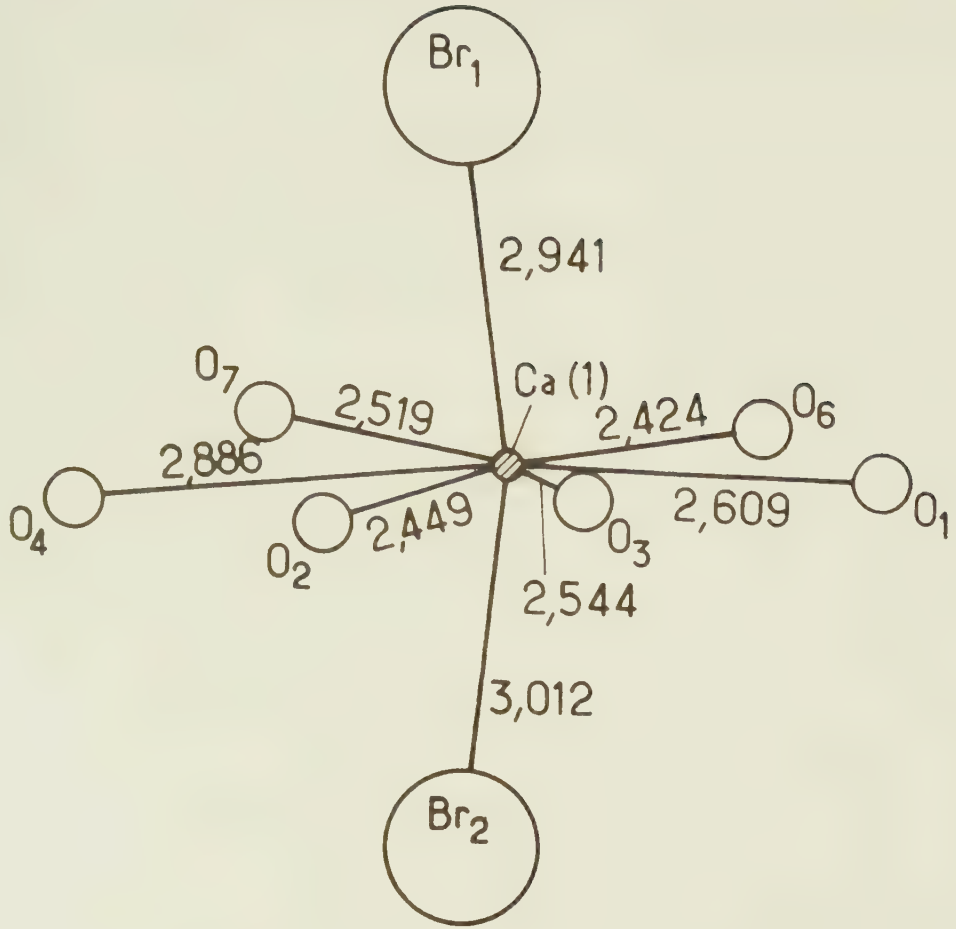
Les atomes de brome sont entourés par 4 atomes de calcium qui forment des tétraèdres aplatis. Ceux-ci, réunis par des sommets communs, constituent un réseau bidimensionnel parallèle au plan x O y.

IV - 4 - 5 Discussion

On peut noter l'analogie entre l'environnement du calcium dans $Ca_2B_5O_9Br$ et celui des cations A dans la structure pyrochlore $A_2B_2X_6Y$. Dans cette dernière en effet 6 anions X et 2 anions Y constituent également autour des cations A des bipyramides à base hexagonale. Comme les atomes de brome dans $Ca_2B_5O_9Br$, les anions Y ont une coordinence tétraédrique mais le mode d'assemblage des tétraèdres YA_4, qui est tridimensionnel et de type anticristoballite, diffère de celui, bidimensionnel, observé ici pour les tétraèdres $BrCa_4$.

Nous avons vu que dans la boracite $Mg_3B_7O_{13}Cl$ en revanche, où les cations sont plus petits, les atomes de chlore ont un environnement octaédrique. Les octaèdres $ClMg_6$ s'associent dans les trois directions de l'espace grâce à des sommets communs.

$Ca_2B_5O_9Br$ présente une grande analogie structurale avec la variété haute pression du borate CaB_2O_4 dont la structure a été déterminée par M. MAREZIO, J. P. REMEIKA et P. D. DERNIER (62). CaB_2O_4 cristallise dans le système orthorhombique (groupe d'espace $Pna2_1$) avec des paramètres a = 11,380 Å ; b = 6,382 Å et c = 11,304 Å très voisins de ceux de $Ca_2B_5O_9Br$.



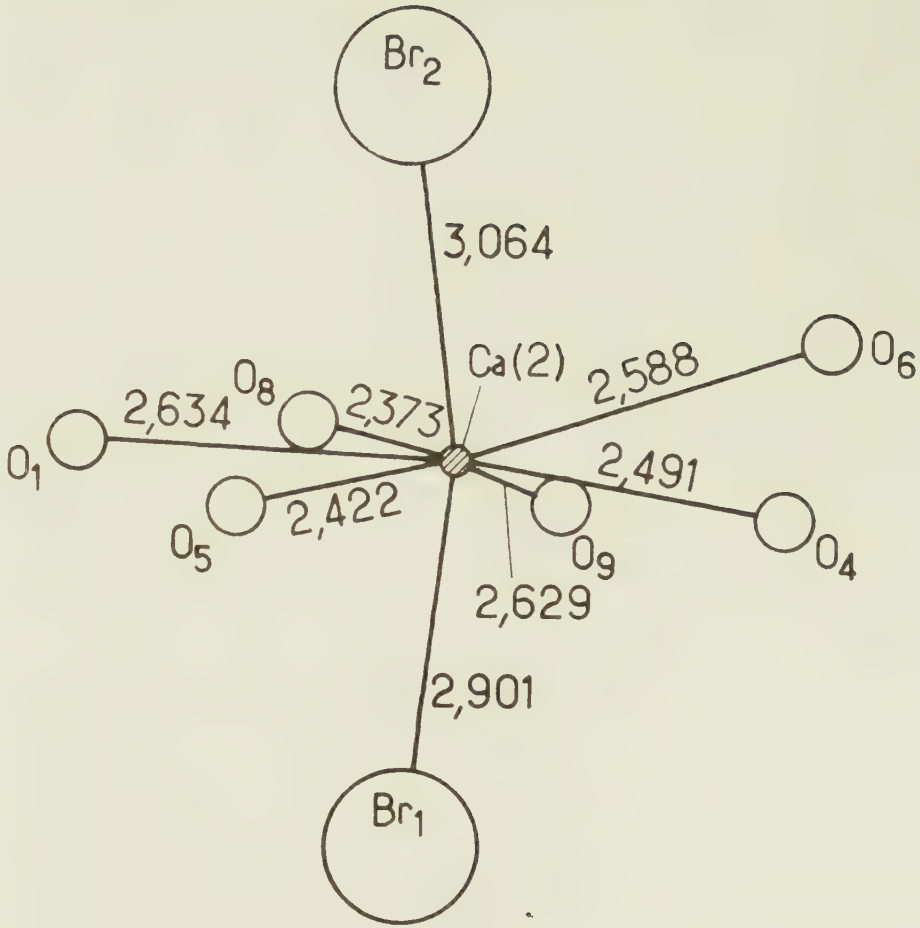


Fig. 28 Environnements des ions $Ca(1)^{2+}$ et $Ca(2)^{2+}$ (distances en Å)

Une projection de la maille élémentaire est représentée à la figure 29. Des files de tétraèdres (BO_4) similaires à celles observées dans $Ca_2B_5O_9Br$ sont liées entre elles par des tétraèdres suivant Oz, des triangles suivant Ox. Les tunnels sont occupés par une succession de groupements triangulaires BO_3 et d'ions calcium. Le passage de la structure de CaB_2O_4 à celle de $Ca_2B_5O_9Br$ s'effectue donc par substitution d'un ion Br^- à un motif $[Ca(2)\ B(6)\ O_3]^-$ au sein des tunnels. Celle-ci entraîne un réarrangement du réseau au voisinage de l'atome de bore B(3) auquel était lié le triangle BO_3 enlevé. Les trois oxygènes qui participaient au tétraèdre de coordination de cet atome se disposent de manière à lui conférer la coordinence triangulaire.

On peut noter également que le spectre de poudre de la hilgardite naturelle $Ca_2B_5O_9Cl, H_2O$, qui cristallise dans le système monoclinique ou triclinique (63, 64, 65, 66) présente une très grande ressemblance avec celui de $Ca_2B_5O_9Cl$. Le tableau XIX permet de comparer les paramètres de ces phases. Il est légitime de penser que leurs structures ne diffèrent que par l'insertion d'une molécule d'eau au sein des tunnels, celle-ci entraînant un abaissement de symétrie.

TABLEAU XIX

$Ca_2B_5O_9Cl$	$Ca_2B_5O_9Cl, H_2O$	$Ca_2B_5O_9Cl, H_2O$
orthorhombique	monoclinique	triclinique
a = 11,26 Å	a = 11,35 Å	a = 11,24 Å
b = 11,13 Å	b = 11,12 Å	b = 22,28 Å
c = 6,30 Å	c = 6,30 Å	c = 6,20 Å
	= 90°	= 90°
		= 90°
		= 91°12'

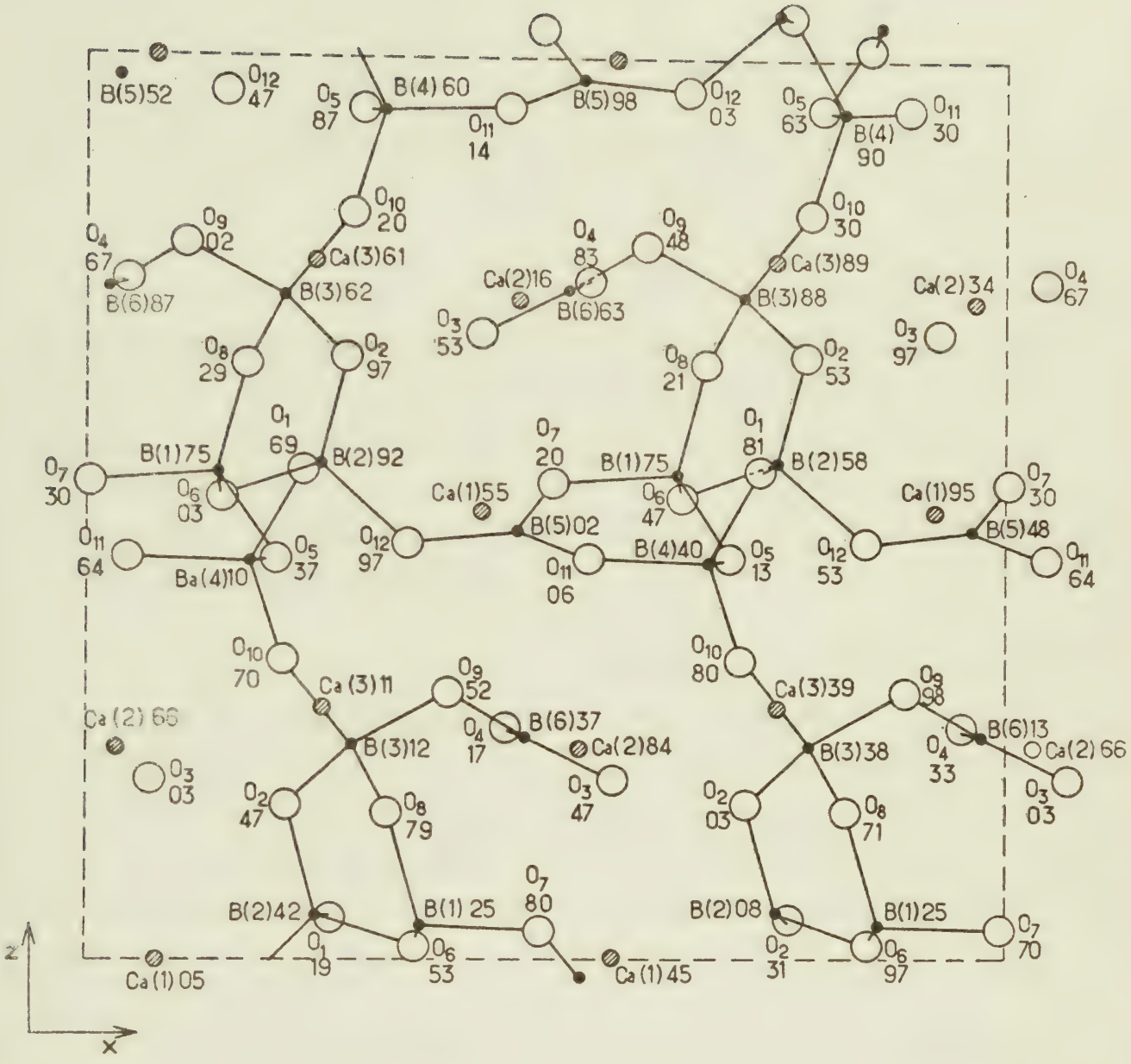


Fig. 29 Projection de la maille de CaB_2O_4 sur le plan xOz

(les cotes des atomes sont multipliées par 100)

IV - 5 ETUDE COMPARATIVE DES PHASES $M_2B_5O_9X$ (M = Ca,Sr, Ba, Eu, Pb ; X = Cl, Br)

L'analogie présentée par le spectre de $Ca_2B_5O_9Br$ avec ceux des autres phases $M_2B_5O_9X$ laissait supposer une isotypie. Une étude sur monocristal avait conduit toutefois T. E. PETERS et J. BAGLIO (61) à attribuer le groupe d'espace quadratique $P4_22_12_1$ aux phases $Sr_2B_5O_9Cl$ et $Ba_2B_5O_9Cl$. L'utilisation d'une chambre à focalisation de Guinier-Hägg nous a permis en fait de mettre en évidence pour toutes les phases, à l'exception de $Pb_2B_5O_9Cl$, un léger écart entre les paramètres a et b.

Mais la phase $Pb_2B_5O_9Cl$ est elle-même orthorhombique. L'étude d'un monocristal de $Pb_2B_5O_9Cl$ obtenu par sublimation à 700°C exclut en effet la symétrie quadratique : on ne saurait retenir le groupe d'espace $P\bar{4}n2$, qui correspondrait aux conditions d'extinction observées : h 0 l : h + l = 2n + 1, 0 k l : k + l = 2n + 1 identiques à celles du groupe orthorhombique Pnn2 des phases précédentes, en raison des différences d'intensité des réflexions h k l et k h l.

Les dépouillements des spectres X des diverses phases avec leurs indexations sont donnés en annexe (tableaux XV à XXIV). Les paramètres obtenus à partir des spectres de poudres sont rassemblés au tableau XX.

L'évolution des paramètres des phases $M_2B_5O_9X$ s'explique aisément (fig. 30). Les paramètres a et b augmentent avec la taille de M et de X, puisque les liaisons M-X sont sensiblement parallèles aux axes Ox et Oy. De même le paramètre c s'accroît avec le rayon ionique du cation divalent, puisque ce dernier est lié dans cette direction à des atomes d'oxygène qui constituent autour de lui des hexagones déformés. En revanche un accroissement des dimensions de l'halogène est sans effet sur le paramètre c, puisqu'une très grande distance (égale à c) sépare ces anions dans cette direction.

TABLEAU XX

Paramètres des phases $M_2B_5O_9X$

	a(Å)	b(Å)	c(Å)
$Ca_2B_5O_9Cl$	11,260 ± 0,004	11,130 ± 0,004	6,300 ± 0,004
$Ca_2B_5O_9Br$	11,397 ± 0,002	11,255 ± 0,002	6,293 ± 0,001
$Sr_2B_5O_9Cl$	11,381 ± 0,004	11,319 ± 0,004	6,498 ± 0,004
$Sr_2B_5O_9Br$	11,498 ± 0,004	11,389 ± 0,004	6,480 ± 0,004
$Ba_2B_5O_9Cl$	11,580 ± 0,004	11,516 ± 0,004	6,660 ± 0,004
$Ba_2B_5O_9Br$	11,656 ± 0,004	11,560 ± 0,004	6,625 ± 0,004
$Eu_2B_5O_9Cl$	11,362 ± 0,004	11,297 ± 0,004	6,466 ± 0,004
$Eu_2B_5O_9Br$	11,455 ± 0,004	11,347 ± 0,004	6,446 ± 0,004
$Pb_2B_5O_9Cl$	11,320 ± 0,004	11,320 ± 0,004	6,530 ± 0,004
$Pb_2B_5O_9Br$	11,497 ± 0,004	11,445 ± 0,004	6,536 ± 0,004

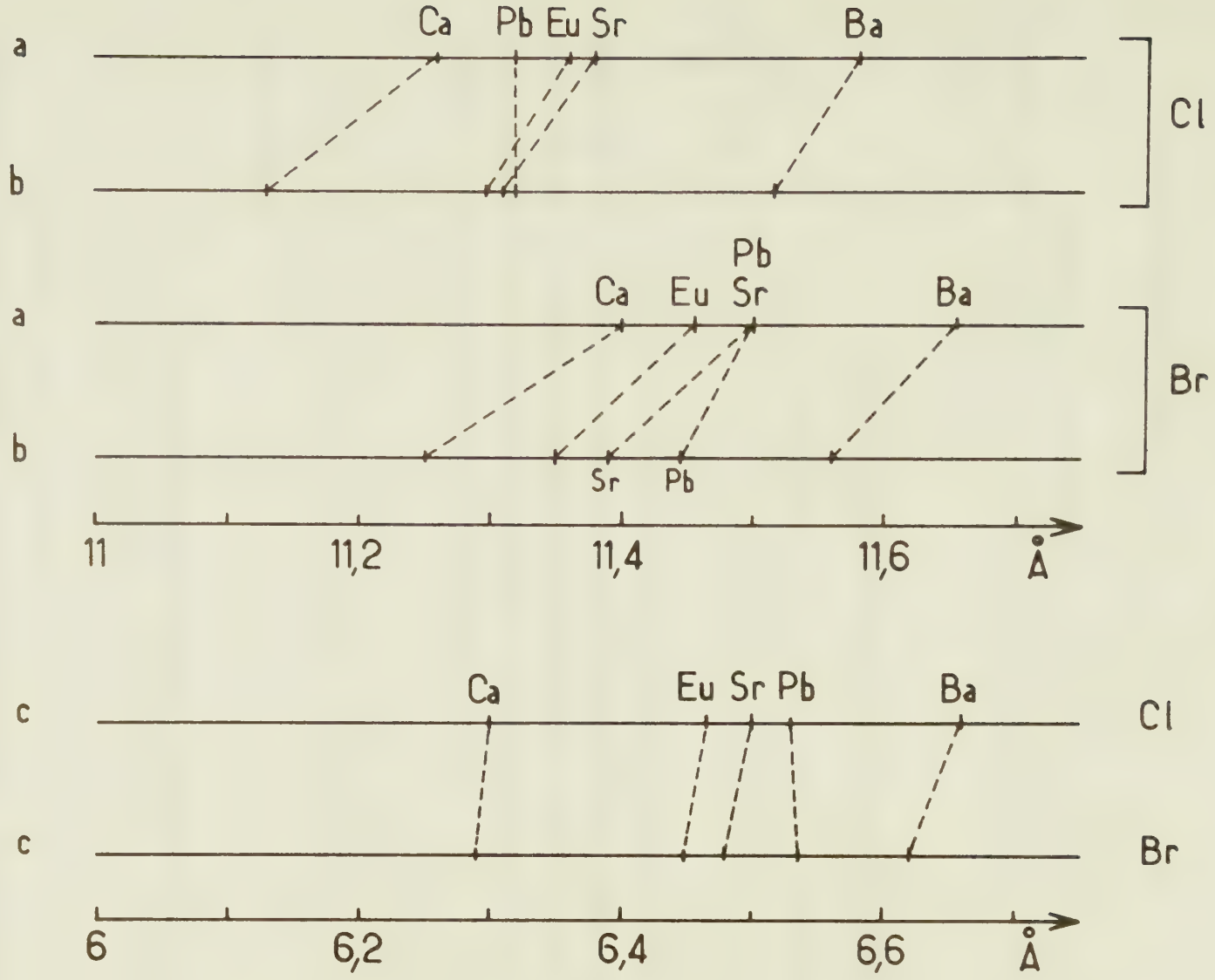


Fig. 30 Evolution des paramètres des phases $M_2 B_5 O_9 X$

IV - 6 PROPRIETES PHYSIQUES

Il était intéressant d'étudier quelques propriétés de celles des nouvelles phases obtenues qui pouvaient présenter une certaine analogie avec les boracites.

IV - 6 - 1 Propriétés magnétiques des phases $Eu_2B_5O_9X$ (X = Cl, Br)

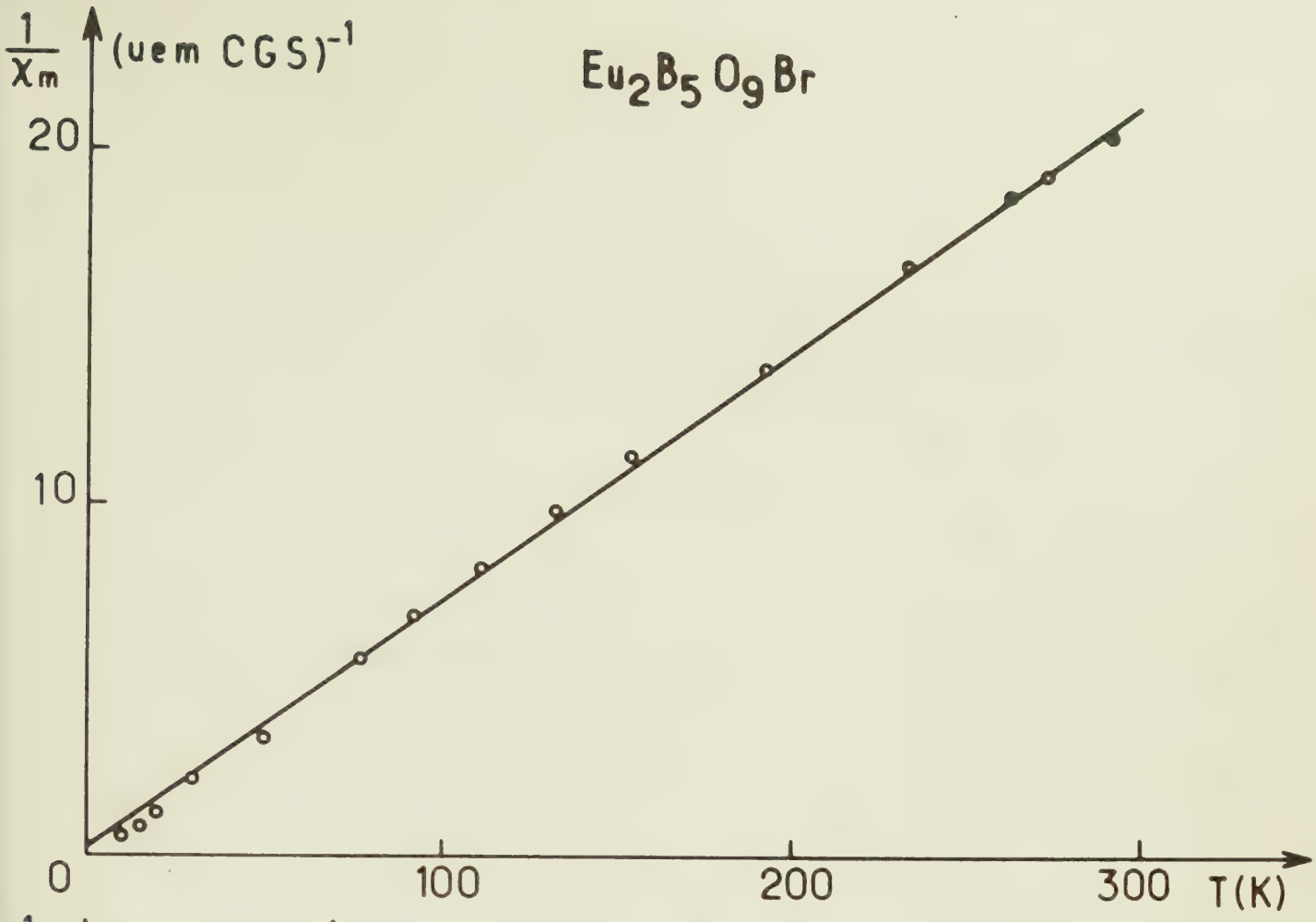
Les mesures magnétiques ont été effectuées de 4 K à la température ambiante pour les deux phases obtenues avec l'europium.

Les inverses des susceptibilités suivent sensiblement une loi de Curie (fig. 31). Les distances Eu-Eu (5, 5 Å environ) sont en fait trop importantes pour qu'un couplage magnétique puisse s'établir entre ions Eu^{2+}, malgré la présence intermédiaire de l'halogène qui, dans le cas du brome surtout, aurait pu permettre des interactions de superéchange.

Les moments magnétiques mesurés (7, 3 μ_B) sont légèrement inférieurs à la valeur théorique (7, 87 μ_B)déterminée en l'absence de contribution orbitale.

IV - 6 - 2 Propriétés diélectriques des phases $M_2B_5O_9X$ (M = Ca, Sr, Ba, Eu, Pb ; X = Cl, Br)

Des mesures diélectriques sur barreaux frittés n'ont pas permis de mettre en évidence un comportement ferroélectrique. En particulier la tension de claquage relativement faible de nos échantillons ne nous a pas permis de mettre en évidence des cycles d'hystérésis. L'obtention de monocristaux de dimensions importantes s'avère donc indispensable pour poursuivre cette étude.



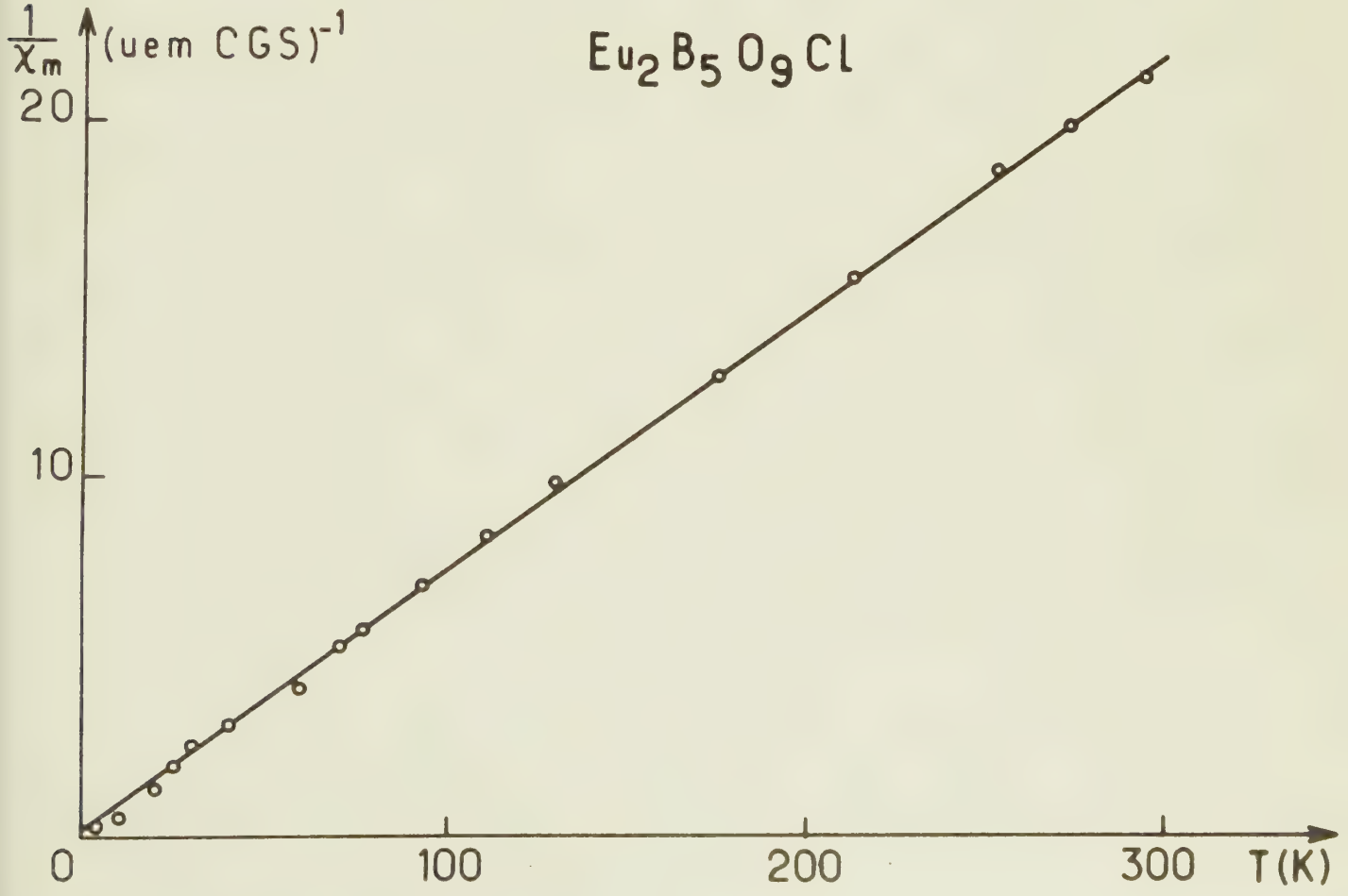


Fig. 31 Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique des phases $Eu_2B_5O_9Cl$ et $Eu_2B_5O_9Br$

IV - 6 - 3 Propriétés luminescentes des phases $M_{2-x}Eu_xB_5O_9X$ (M = Ca, Sr, Ba ; X = Cl, Br)

a) Remarques préliminaires

La différence d'énergie entre les orbitales 4f et 5d est beaucoup plus faible pour les ions divalents des terres rares que pour les ions trivalents. Ainsi, tandis que le passage de la configuration $4f^7$ à la configuration $4f^6 5d$ nécessite une énergie de 90 000 cm^{-1} pour l'ion Gd^{3+} isolé, il suffit de 40 000 cm^{-1} pour l'ion Eu^{2+} (valeur qui correspond à une longueur d'onde de 2 500 Å). Cette valeur est encore abaissée lorsque l'europium divalent est combiné. La dégénérescence des orbitales d est alors partiellement ou totalement levée sous l'influence du champ des ligandes. C'est ainsi que lorsque l'europium est substitué au strontium dans SrF_2, les deux séries d'orbitales e_g et t_{2g} sont situées respectivement à 27 900 cm^{-1} et 43 500 cm^{-1} du niveau 4f. Le retour de l'électron au niveau fondamental s'effectue avec émission d'un rayonnement de plus grande longueur d'onde. Les orbitales 5d étant externes au contraire des orbitales 4f, il existe en effet un décalage entre les minima des courbes de configuration pour l'état fondamental et l'état excité. La figure 32 donne les variations d'énergie potentielle E en fonction d'une coordonnée de configuration r, qui peut être assimilée à la distance cation-ligande. L'émission a lieu depuis le niveau d de plus faible énergie, les transitions entre les diverses orbitales d étant non radiatives en raison de leur proximité. Ce processus est résumé à la figure 33 pour le cas simple d'un environnement octaédrique (groupe O_h).

Fig. 33

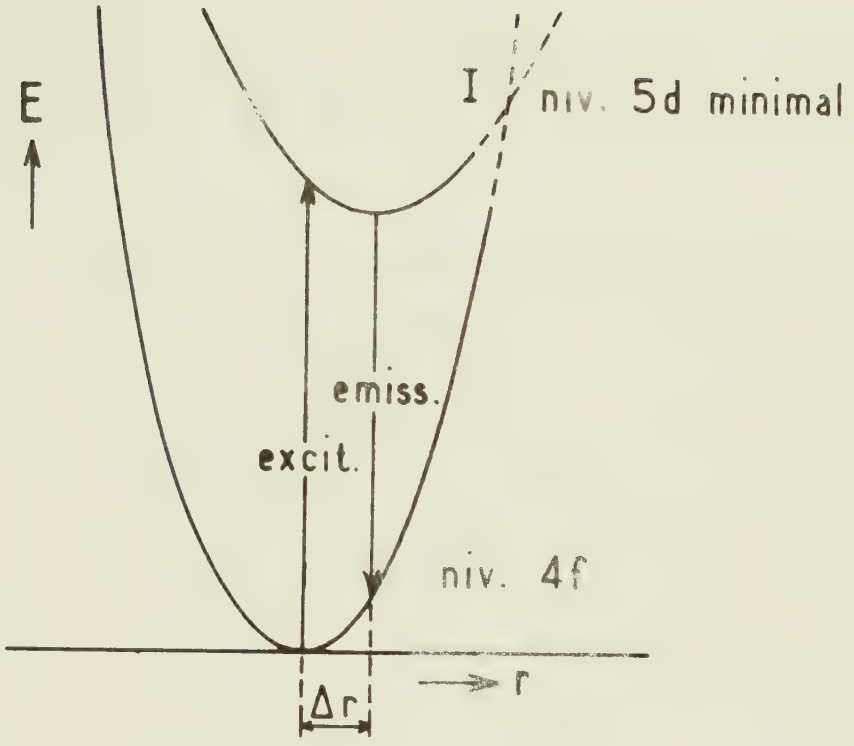


Fig. 32 Courbes de configuration de l'état fondamental et de l'état excité

La position des bandes d'absorption peut se déduire de la variation de l'intensité d'émission en fonction de la longueur d'onde de la lumière incidente.

La fluorescence de l'europium divalent a suscité au cours des dernières années un très grand intérêt, car, correspondant à des transitions d-f permises par la règle de Laporte ($\Delta l = \pm 1$), elle présente une intensité élevée. De plus en plus les composés dopés à l'europium divalent se substituent dans les dispositifs luminescents aux sulfures tels que ZnS dopé à l'argent. Les matrices étudiées jusqu'ici étaient essentiellement des silicates, des aluminosilicates, des phosphates ou leurs dérivés halogénés. En raison de la complexité des structures d'ailleurs souvent mal connues, l'influence de la nature des ligandes ou de leur disposition autour de l'europium sur l'énergie des orbitales d est encore difficile à interpréter.

L'étude des propriétés luminescentes des composés $M_2B_5O_9Cl$ (M = Ca, Sr, Ba) dopés à l'europium a été entreprise par T. E. PETERS et J. BAGLIO (61). Ces auteurs ont préparé les solutions solides $M_{2-x}Eu_xB_5O_9Cl$ en traitant dix heures un mélange de B_2O_3, MCO_3, Eu_2O_3 et MCl_2 en excés à 1025°C sous atmosphère réductrice (95 % d'azote et 5 % d'hydrogène).

L'europium est aisément réduit à l'état divalent en présence d'une matrice comportant des cations alcalino-terreux. Excités par un rayonnement U. V. ou un faisceau cathodique ces matériaux émettent un rayonnement bleu très intense. T. E. PETERS et J. BAGLIO (61) ont montré que l'intensité de l'émission des chloroborates était comparable à celles des substances présentant dans ce domaine de longueur d'onde les meilleures performances (tableau XXI). Nous avons complété ces résultats par une étude en fonction du taux de dopage, la détermination des spectres d'excitation et quelques mesures à basse température. Nous l'avons étendue aux dérivés bromés, difficilement accessibles par la méthode de préparation de T. E. PETERS et J. BAGLIO (61).

TABLEAU XXI

Intensités d'émission relatives obtenues par T. E. PETERS

J. BAGLIO (61) pour divers matériaux photo et cathodoluminescents.

	Excitation U. V. 2537 Å	Excitation cathodique
$Ca_{1,93}Eu_{0,07}B_5O_9Cl$	110	24
$Sr_{1,94}Eu_{0,06}B_5O_9Cl$	126	24
$Ba_{1,94}Eu_{0,06}B_5O_9Cl$	130	22
$Sr_2P_2O_7 : Eu_{0,02}$	80	
$Sr_5(PO_4)_3Cl : Eu_{0,02}$	130	33
$Sr_3(PO_4)_2 : Eu_{0,02}$	85	
$Sr_2P_2O_7 : Sn$	100	

b) Etude de la luminescence à température ambiante

Nous avons étudié en premier lieu l'influence du taux d'europium divalent présent sur l'intensité de la fluorescence, celle-ci présentant généralement un maximum dans les substances luminescentes, maximum dû à des effets de corrélation pour des dopages élevés. Cette étude a été effectuée sur la solution solide $Sr_{2-x}Eu_xB_5O_9Cl$.

La figure 34 montre que la fluorescence est maximale pour des valeurs de x comprises entre 0,08 et 0,12.

Dans tous les matériaux étudiés dans la suite de ce travail le taux de substitution choisi pour l'élément alcalino-terreux était donc égal à 6 % (x = 0,12).

A température ordinaire les spectres de fluorescence ne laissent apparaître qu'une seule bande, quelle que soit la longueur d'onde excitatrice. Sur les spectres d'excitation également, seuls apparaissent distinctement les maxima correspondant aux transitions vers les niveaux d les plus bas. La figure 35 donne à titre d exemple le spectre de fluorescence de $Ca_{1,88}Eu_{0,12}B_5O_9Br$ et son spectre d'excitation. Le tableau XXII précise pour ces composés la hauteur du niveau $4f^6$ 5d le plus bas. En accord avec les positions relatives des ligandes chlore et brome dans la série néphélauxétique les fréquences des transitions 4f 5d des composés bromés sont inférieures à celles de leurs homologues chlorés. Le remplacement du chlore par le brome accentue en effet le caractère covalent des liaisons, phénomène surtout sensible pour les niveaux 5d qui sont abaissés. Par ailleurs ces fréquences augmentent avec la taille de l'ion alcalino-terreux, puisque l'éclatement dû au champ des ligandes diminue.

Nous avons indiqué sur la figure 36 les positions des maxima des bandes de fluorescence, les intensités relatives étant données par la longueur

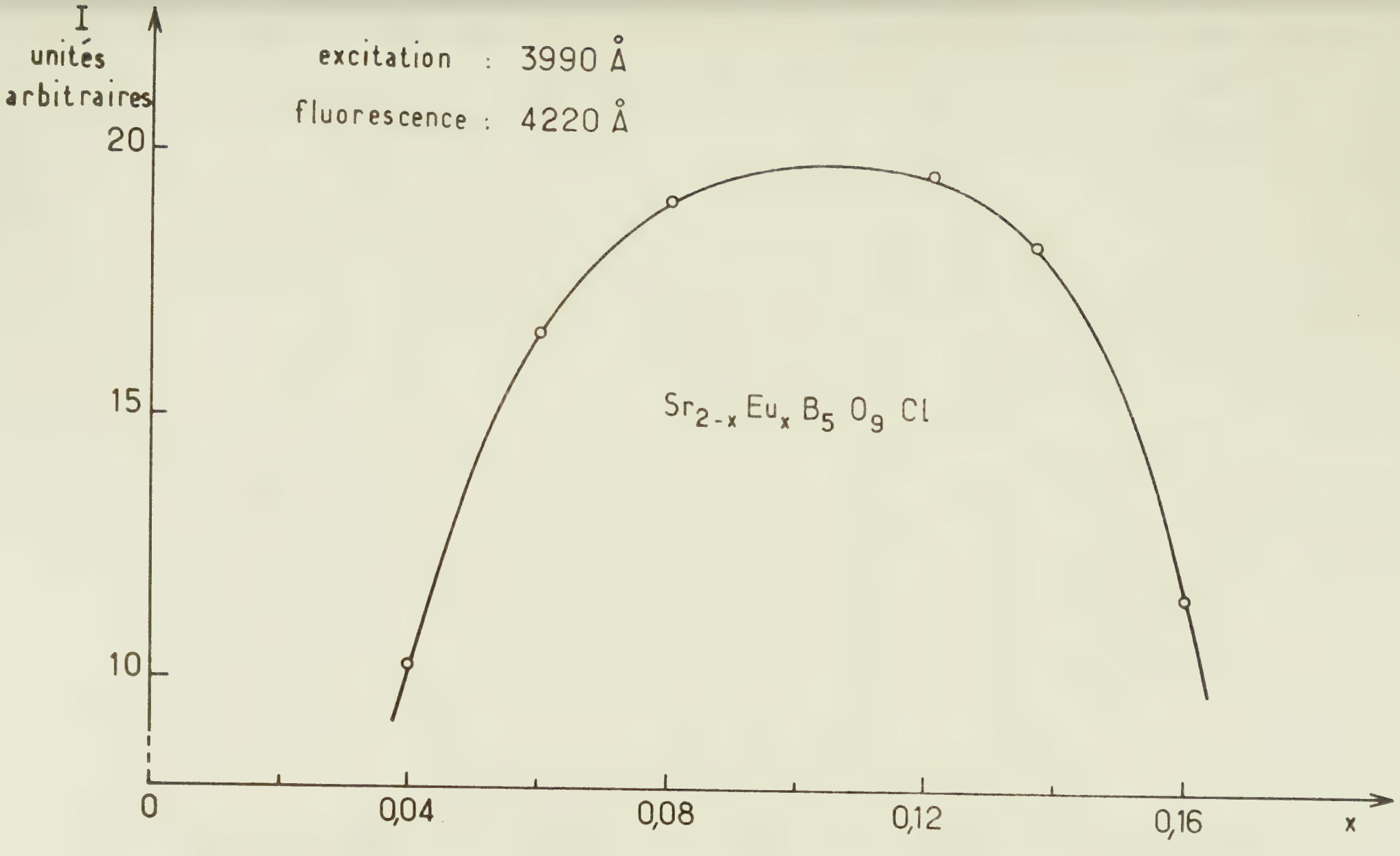


Fig. 34 Etude de l'intensité de fluorescence en fonction du taux d'europium divalent

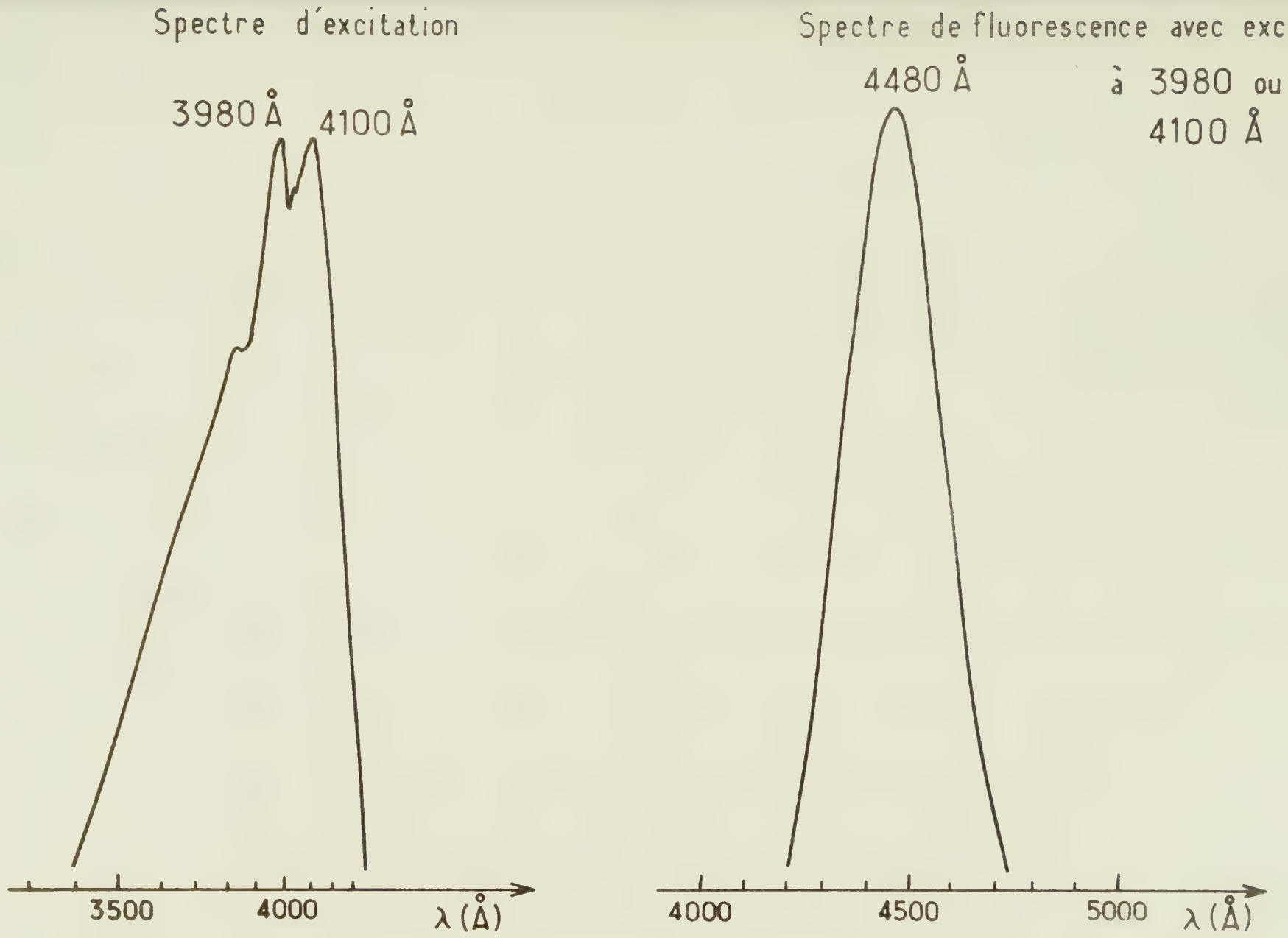


Fig. 35 Spectres d'excitation et de fluorescence de la phase $Ca_{1,88}Eu_{0,12}B_5O_9Br$ à 25°C

TABLEAU XXII

	Niveau $4f^6 5d$ inférieur	Bande de fluorescence	Déplacement de Stokes	Intensité sous excitation au maximum de la bande d'absorption
$Ca_{1,88}Eu_{0,12}B_5O_9Cl$	4070 Å 24570 cm^{-1}	4470 Å 22370 cm^{-1}	2200 cm^{-1}	75
$Sr_{1,88}Eu_{0,12}B_5O_9Cl$	3990 Å 25060 cm^{-1}	4220 Å 23700 cm^{-1}	1360 cm^{-1}	105
$Ba_{1,88}Eu_{0,12}B_5O_9Cl$	3960 Å 25250 cm^{-1}	4190 Å 23870 cm^{-1}	1380 cm^{-1}	120
$Ca_{1,88}Eu_{0,12}B_5O_9Br$	4120 Å 24270 cm^{-1}	4490 Å 22270 cm^{-1}	2000 cm^{-1}	100
$Sr_{1,88}Eu_{0,12}B_5O_9Br$	4090 Å 24450 cm^{-1}	4290 Å 23310 cm^{-1}	1140 cm^{-1}	120
$Ba_{1,88}Eu_{0,12}B_5O_9Br$	3970 Å 25190 cm^{-1}	4300 Å 23260 cm^{-1}	1930 cm^{-1}	95

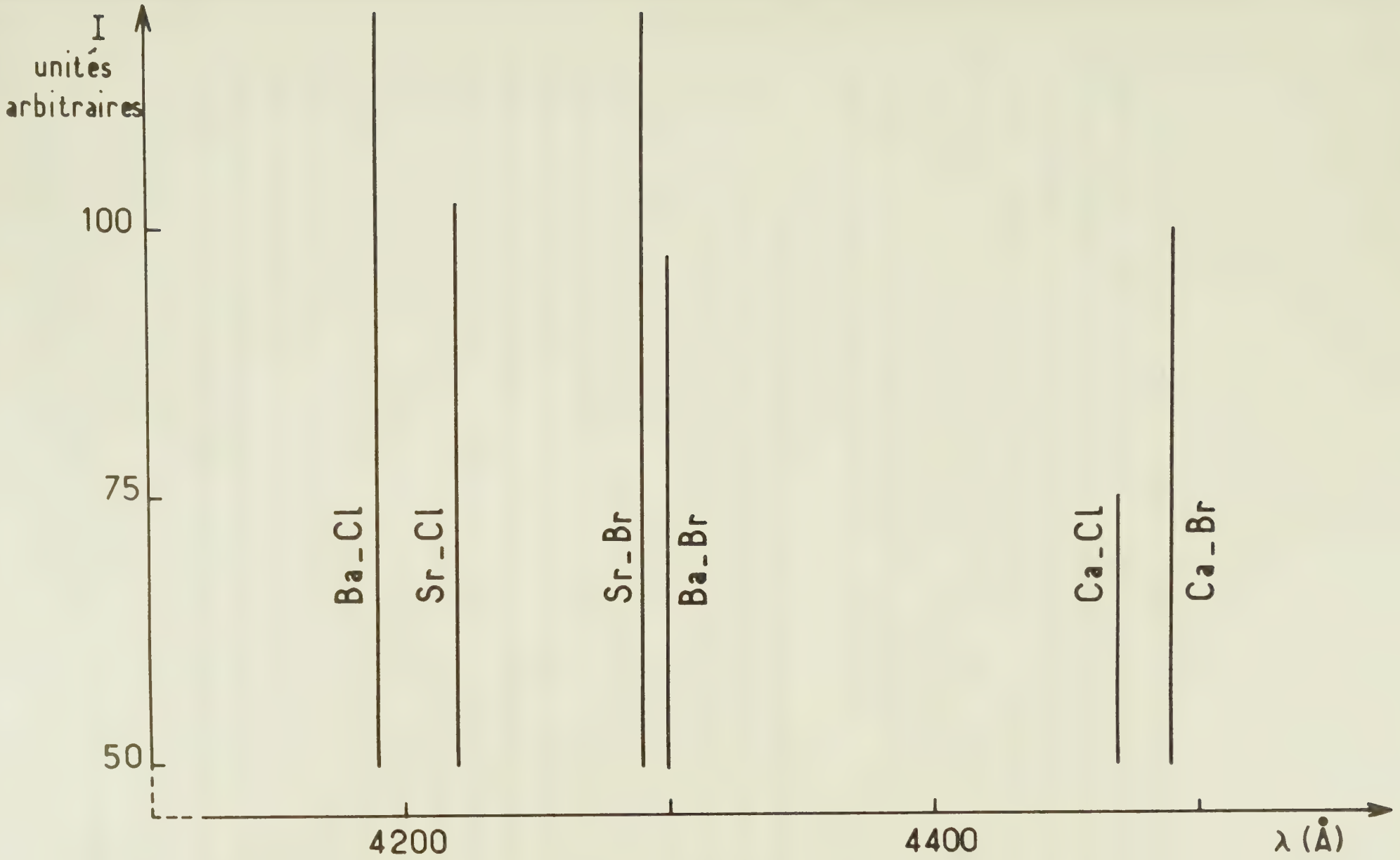


Fig. 36 Positions des maxima des bandes de fluorescence

des traits verticaux. On observe, lorsque la taille de l'élément alcalino-terreux augmente, une diminution de la longueur d'onde et une intensité plus élevée. La phase relative au baryum et au brome constitue toutefois une exception. On note également, sauf en ce qui concerne cette dernière phase, une augmentation de la longueur d'onde et de l'intensité d'émission lorsqu'on remplace le chlore par le brome. L'influence de l'accroissement de covalence sur la liaison Eu-X est d'autant plus sensible lors du passage du chlore au brome que l'alcalino-terreux est plus gros, ce phénomène est sans doute lié au rapprochement des niveaux atomiques participant aux liaisons M-X.

Nous avons rassemblé au tableau XXII les valeurs des déplacements de Stokes, c'est à dire les différences d'énergie entre la bande d'absorption de plus faible énergie et la bande de fluorescence (fig. 33). Un accroissement de ce déplacement rapproche l'état excité du point d'intersection I des deux courbes de configuration de la figure 32, intersection au delà de laquelle l'atome revient à l'état fondamental par un processus non radiatif. La comparaison des valeurs données au tableau XXII montre que le déplacement de Stokes joue un rôle important dans l'évolution des intensités observées à température ambiante, puisque, compris entre 1 100 et 1 400 cm^{-1} pour les composés les plus fluorescents, il excède 2 000 cm^{-1} pour ceux présentant les moins bonnes performances. G. BLASSE, W.L. WANMAKER, J.W. ter WRUGT et A. BRIL (67) ont également constaté pour les aluminates et les silicates que la diminution de l'intensité d'émission à température croissante était d'autant plus faible que le rayon de l'ion alcalino-terreux dans la structure d'hôte était plus grand, donc le déplacement de Stokes moins important. Une faible dépendance thermique de l intensité implique une faible probabilité de transition non radiative donc une forte émission.

Les performances des halogénoborates permettent d'envisager leur utilisation pour la fabrication d'écrans luminescents. Outre la production

du bleu pour la télévision couleur on peut citer parmi les applications les dispositifs de photocopie où le phosphate $Sr_2P_2O_7$ dopé à l'europium a déjà supplanté ces dernières années le sulfure ZnS dopé à l'argent (l'impression du papier nécessite des longueurs d'onde comprise entre 3 500 et 4 500 Å).

c) Etude de la luminescence à 77 K

A 77 K la bande de fluorescence se divise en deux composantes. Elles sont représentées à la figure 37 à titre d'exemple pour $Ca_{1,88}Eu_{0,12}B_5O_9Cl$ et $Ca_{1,88}Eu_{0,12}B_5O_9Br$.

Il est légitime de supposer que ces deux bandes résultent de l'occupation des deux sites cristallographiques mis en évidence lors de l'étude structurale. On ne pouvait cependant, ces deux types de sites ne différant que très peu, exclure la possibilité d'une transition en provenance d'un autre état excité. Ces deux hypothèses sont illustrées à la figure 38.

Pour lever l'ambiguité nous avons enregistré les spectres d'excitation correspondant à chacune des deux bandes de fluorescence. La figure 39 représente ceux de la phase $Sr_{1,88}Eu_{0,12}B_5O_9Cl$. Le décalage des maxima des bandes d'absorption d'un spectre à l'autre confirme qu'ils correspondent à des ions europium occupant des sites différents. La ressemblance entre ces deux spectres reflète celle présentée par les deux sites.

Etant donné la très faible symétrie des sites occupés par l'europium, une interprétation plus approfondie des spectres d'excitation ne peut être envisagée dans l'état actuel de nos connaissances, l'étude de l'éclatement des orbitales 5d sous l'effet du champ des ligandes n'ayant été effectuée jusqu'ici que sur des structures particulièrement simples.

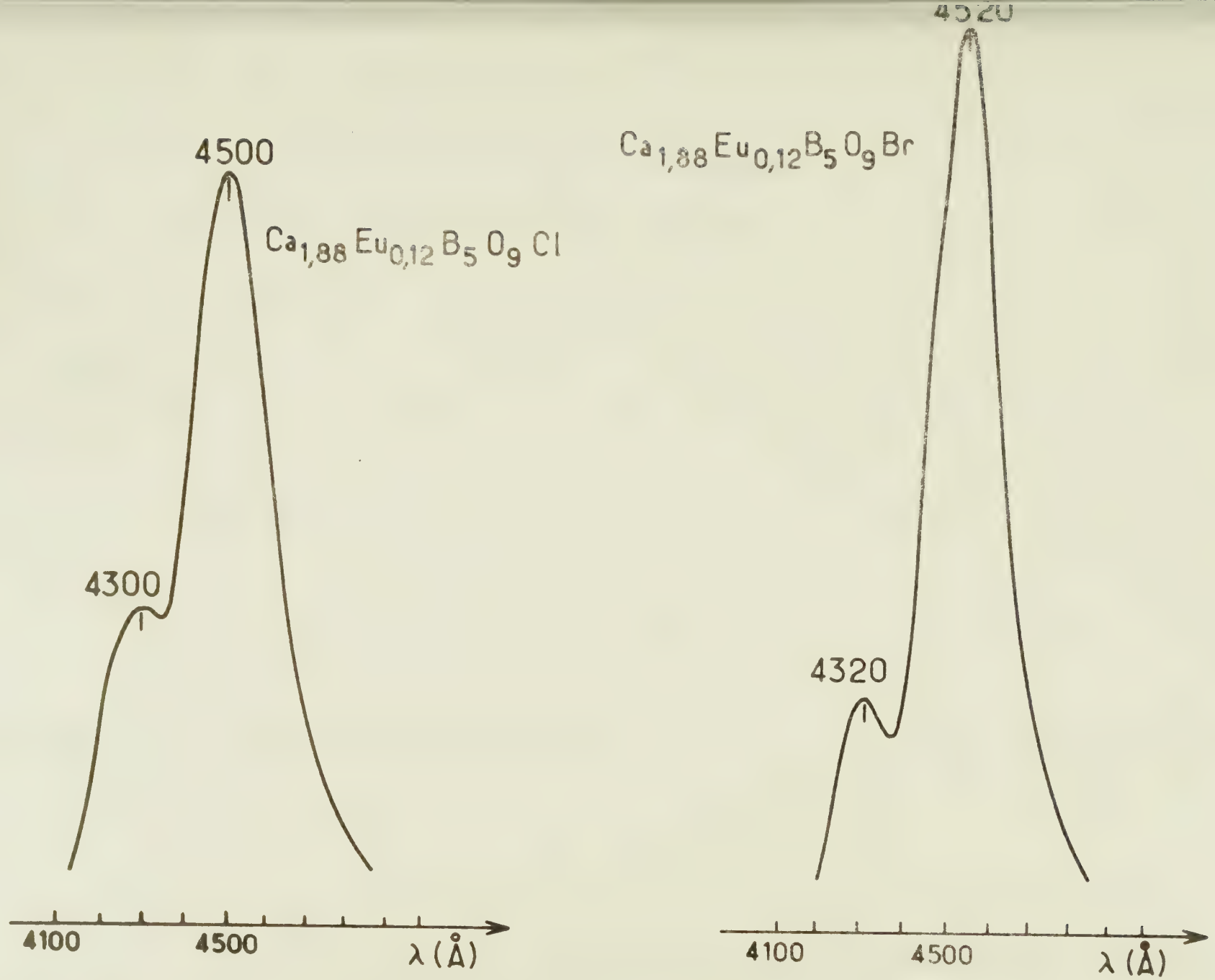


Fig. 37 Bandes de fluorescence de $Ca_{1,88}Eu_{0,12}B_5O_9Cl$ et $Ca_{1,88}Eu_{0,12}B_5O_{12}Br$ à 77 K

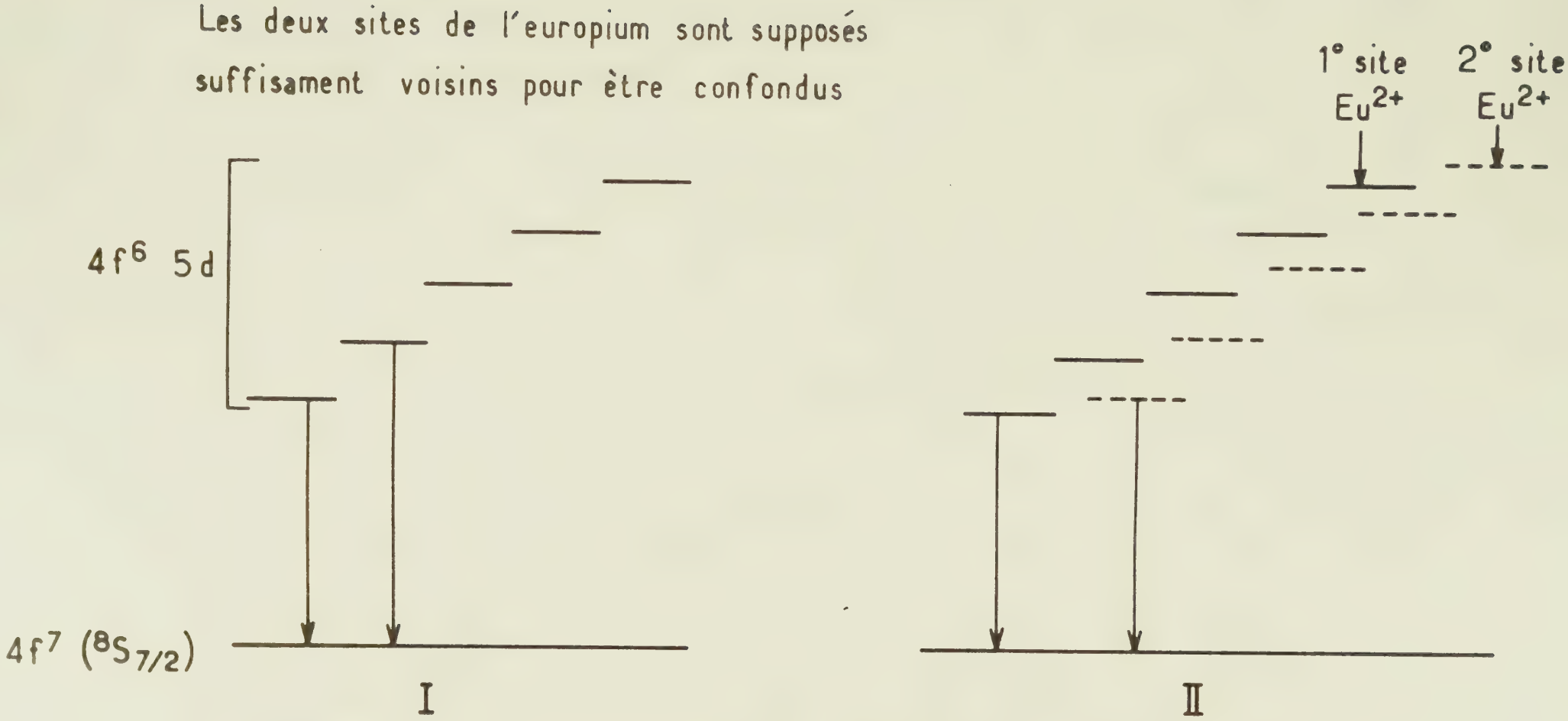


Fig. 38 Hypothèses relatives au dédoublement des bandes de fluorescence

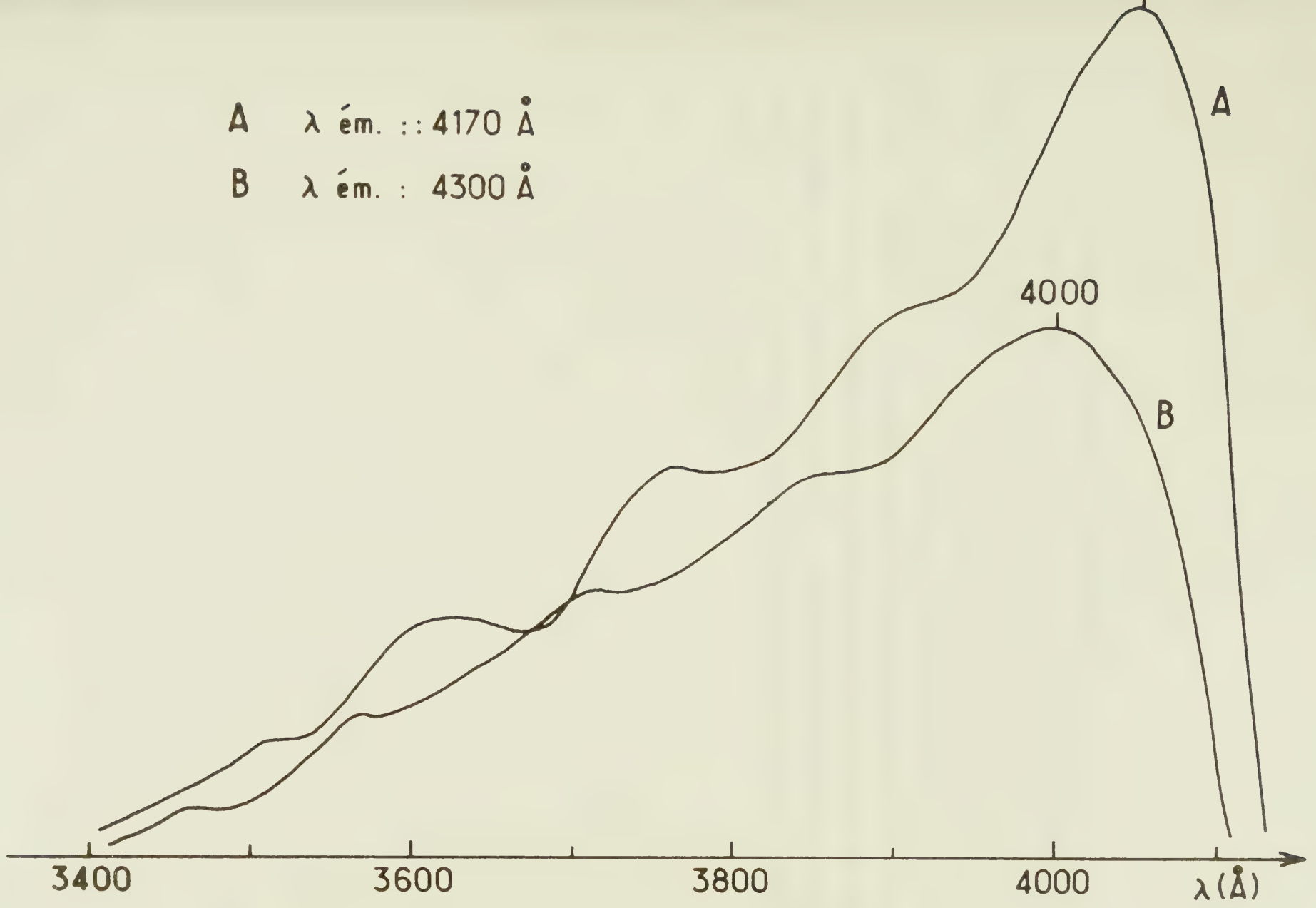


Fig. 39 Spectres d'excitations de $Sr_{1,88}Eu_{0,12}B_5O_9Cl$ relatif à chacune des deux bandes de fluorescence (intensités non corrigées)

L'étude des systèmes B_2O_3-MO-MX_2 (M = Ca, Sr, Ba, Eu, Pb ; X = Cl, Br) a donc permis d'isoler une famille de phases de formule $M_2B_5O_9X$. Leur structure est caractérisée par l'existence de tunnels au sein desquels sont insérés les atomes d'halogène entourés par quatre cations, eux-mêmes au centre de bipyramides dont les bases hexagonales sont formées d'atomes d'oxygène, les sommets étant des halogènes. Dopés à l'europium divalent, les composés des éléments alcalino-terreux présentent une luminescence très intense. Compte tenu de leur inertie chimique et de leur stabilité thermique, leurs performances dans ce domaine permettent d'envisager la réalisation d'écrans luminescents.

CONCLUSIONS GENERALES

Au cours des dernières années de nombreux travaux ont montré l'intérêt que présentent les propriétés physiques des boracites halogénées $M_3B_7O_{13}X$ (M = élément divalent, X = halogène). Nous avons entrepris la préparation de nouvelles familles de composés comportant comme celles-ci un anion volumineux inséré au sein d'un réseau bore-oxygène.

L'étude des systèmes B_2O_3-MO-MZ avec Z = S, Se, Te nous a permis de mettre en évidence deux séries de phases inédites :

1) avec le magnésium, le manganèse, le fer, le cadmium de nouvelles boracites ont été obtenues : la substitution de l'halogène par le chalcogène nécessite la formation de lacunes qui se répartissent dans les sites de ce dernier et dans ceux de l'un des atomes d'oxygène O_I plus faiblement lié au réseau. Une étude structurale sur monocristal ainsi que des mesures d'effet Mössbauer ont permis d'établir une comparaison entre les déplacements relatifs cation-anion et ceux de nature ferroélectrique qui caractérisent les boracites halogénées.

L'influence des substitutions sur les propriétés magnétiques a été étudiée dans le cas du manganèse.

2) avec le zinc et le cobalt les phases obtenues de formule $M_4(BO_2)_6Z$ (Z = S, Se) sont de type sodalite $Na_4(AlSiO_4)_3Cl$. La tendance du cobalt et du zinc à la coordinence tétraédrique explique l'obtention de phases sodalite , dans lesquelles apparaît ce type d'environnement,de préférence aux boracites où les cations occupent des sites octaédriques.

La possibilité, ainsi mise en évidence, de créer des lacunes d'oxygène permettant d'envisager de nouveaux modes de substitution, nous avons entrepris dans la deuxième partie de ce travail la recherche de boracites d'éléments monovalents.

Deux phases, de formules $Li_4B_7O_{12}Cl$ et $Li_4B_7O_{12}Br$ ont été isolées. Une étude structurale a permis de montrer que le site de l'oxygène O_I était totalement vacant et que la faible taille du lithium permettait au cation supplémentaire de s'insérer dans des sites inoccupés au sein des boracites $M_3B_7O_{13}X$.

Dans la dernière partie de ce travail nous avons étudié les systèmes B_2O_3-MO-MX_2 (M = Ca, Sr, Ba, Eu, Pb et X = Cl, Br). Nous avons isolé une série de phases de formule $M_2B_5O_9X$ appartenant à un nouveau type structural que nous avons déterminé sur un monocristal de $Ca_2B_5O_9Br$. Le réseau bore-oxygène forme des tunnels dans lesquels s'insèrent les atomes d'halogène, entourés par quatre cations divalents. Les phases relatives aux éléments alcalino-terreux, dopées à l'europium divalent, présentent une luminescence bleue très intense. L'inertie chimique de ces phases en raison de la protection qu'assure le réseau covalent sur les ions insérés et leur forte fluorescence permettent d'envisager leur utilisation pour la fabrication d'écrans luminescents.

BIBLIOGRAPHIE

(1) M. MALLARD
Bull. Soc. Minér. 5, 216, (1882)

(2) C. FRIEDEL et J. CURIE
Bull. Soc. Minér. 6, 191, (1883)

(3) J. et P. CURIE
Bull. Soc. Minér. 3, 90, (1880)

(4) G. ROUSSEAU et H. ALLAIRE
C.R. Acad. Sc. 116, 1195, (1893)
C.R. Acad. Sc. 116, 1445, (1893)
C.R. Acad. Sc. 119, 71, (1894)

(5) H. ALLAIRE
C.R. Acad. Sc. 127, 555, (1898)

(6) M. MEHMEL
Z. Kristall. 87, 239, (1934)
Z. Kristall. 88, 1, (1934)

(7) E.M. GUPPY
Min. Mag. 27, 51, (1944)

(8) J. GRUNER
Am. Min. 13, 481, (1928)
Am. J. Sc. 17, 453, (1929)

(9) T. ITO, N. MORIMOTO et R. SADANAGA
Acta Cryst. 4, 310, (1951)

(10) Y. LE CORRE
J. Phys. Rad. 18, 629, (1957)

(11) A.S. SONIN et I.S. ZHELUDEV
Sov. Phys. Cryst. 8, 283, (1963)

(12) F. JONA
J. Phys. Chem. 63, 1750, (1959)

(13) H. SCHMID
J. Phys. Chem. Solids 26, 973, (1965)

(14) E. ASCHER, H. SCHMID et D. TAR
Solid State Commun. 2, 45, (1964)

(15) E. ASCHER, H. RIEDER, H. SCHMID et H. STOESSEL
J. Appl. Phys. 37, 1404, (1966)

(16) H. SCHMID, J.M. TROOSTER
Solid State Commun. 5, 31, (1967)

(17) H. SCHMID
Phys. Stat Sol. 37, 209, (1970)

(18) E. DOWTY et J.R. CLARK
Solid State Commun. 10, 543, (1972)

(19) E. ASCHER, H. RIEDER, H. SCHMID
Solid State Commun. 3, 327, (1965)

(20) G. QUEZEL et H. SCHMID
Solid State Commun. 6, 447, (1968)

(21) B. HEINRICH, J. ZÍTKOVÁ, J. KACZÉR
Phys. Stat. Sol. 26, 443, (1968)

(22) B. HEINRICH, J. ZÍTKOVÁ
Czech. J. Phys. B19, 19, (1969)

(23) T. MIYASHITA et T. MURAKAMI
J. Phys. Soc. Japan 29, 1092, (1970)

(24) V. DVOŘÁK
Czech. J. Phys. B21, 1250, (1971)

(25) V. DVOŘÁK et J. PETZELT
Czech. J. Phys. B 21, 1141, (1971)

(26) V. DVOŘÁK
J. Phys. 33 (4) C2-90, 7, (1972)

(27) A. ZIMMERMANN, W. DOLLMANN, H. SCHMID
Phys. Stat. Sol. (a) 3, 707, (1970)

(28) H. SCHMID
Growth of crystals Vol. 7

(29) J. KOBAYASHI, I. MIZUTANI, H. SCHMID et H. SCHACHNER
Phys. Rev. B 1 (9), 3801, (1970)

(30) J. FOUSEK, F. SMUTNY, C. FRENZEL et E. HEGENBARTH
Ferroelectrics 4, 23, (1972)

(31) E. DORMANN
J Phys. Chem. Solid 37, 199, (1970)

(32) R.V. PISAREV, S.D. DROKHOROVA et G.T. ANDREEVA
Soviet Phys. Solid State 2, 766, (1969)

(33) R.V. PISAREV
Phys. Stat. Sol. 35, 145, (1969)

(34) R.V. PISAREV
Phys. Stat. Sol. 40 (2), 503, (1970)

(35) J. KOBAYASHI, I. MIZUTANI, H. HARA, N. YAMADA, O. NAKADA, A. KAMUDA et H. SCHMID
J. Phys. Soc. Jap. Suppl. 28, 67, (1969)

(36) J.P. RIVERA, R. LACROIX, G. HOCHSTRASSER et H. SCHMID
Phys. Letters, 28A (10), 716, (1969)

(37) H.G. HECHT
J. Inorg. Nucl. Chem. 8, 2639, (1969)

(38) E. DORMANN
Phys. Stat. Sol. 39, 139, (1970)

(39) M.P. PETROV, S.A. KIZHAEV, G.T. ANDREEVA, G.A. SMOLENSKII
J. Phys. Soc. Jap. Suppl. 28, 128, (1969)

(40) H.M. KRIZ et J.P. BRAY
Phys. Chem. Sol. V32, 303,(1971)

(41) G. ANGELINI et A. AVOGADRO
At. Mol. Etud. Radio Elec. 15, 515, (1968)

(42) G. KELLER et A. OPPELT
Z. Angew. Phys. 29 (3), 160, (1970)

(43) J. PASTRŇÁK et L.E. CROSS
Phys. Stat Sol. (b) 43, K 111, (1971)

(44) J. PASTRŇÁK et L.E. CROSS
Phys. Stat. Sol (b) 44, 313, (1971)

(45) L. RABARDEL, M. POUCHARD et P. HAGENMULLER
Brevet C.N.R.S. n°72118,(1966)

(46) W.R. BUSING, K.O. MARTIN et H.A. LEVY
1962 - ORNL report TM 305 Oak Ridge National Laboratories
Oak Ridge, Tenn. U.S.A.

(47) F. HEIDE, G. WALTER et R. URLAU
Naturwiss. 48, 97, (1961)

(48) W.J. DEISS et P. BLUM
C.R. Acad. Sc. 244, 464, (1957)

(49) D.T. CROMER, J.T. WABER
Acta Cryst. 18, 104,(1965)

(50) J.C. JOUBERT, J. MULLER, M. PERNET et B.FERRAND
Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr. 95, 68,(1972)

(51) J. MULLER
Thèse de 3ème cycle, Université de Grenoble (1970)

(52) P. SMITH, S. GARCIA-BLANCO, L. RIVOIR
Ann. Fisica Quimica 57, 263,(1961)

(53) P. SMITH, S. GARCIA-BLANCO, L. RIVOIR
Z. Kristall. 115, 460,(1961)

(54) W. JEITSCHKO, T.A. BITHER
Z. Naturforschg. 27 (b), 11, 1423,(1972)

(55) R.D. SHANNON et C.T. PREWITT
Acta Cryst. B.25, 955, (1969)

(56) E. GIEBE, A.S. SCHEIBE
Z. Phys. 33, 335, 760,(1925)

(57) R. PEPINSKY, J. BAECKLUND, H. DIAMANT, W.G. PERDOK
Rev. Scient. Instr. 25, 11, (1954)

(58) H. SCHMID , communication privée.

(59) H. BÄRNIGHAUSEN, G. BRAUER, N. SCHULTZ
Z. anorg. allg. Chem. 338, 250, (1965)

(60) H. BÄRNIGHAUSEN
J. Prakt. Chem. 1, 14, (1966)

(61) T.B. PETERS et J. BAGLIO
J. Inorg. Nucl. Chem. 32, 1089,(1970)

(62) M. MAREZIO, J.P. REMEIKA et P.D. DERNIER
Acta Cryst B25, 925,(1969)

(63) C.S. HURLBUT et R.E. TAYLOR
Amer. Mineral. 22, 1052, (1937)

(64) O. BRAITSCH
Beitr. Mineral. U. Petrog. 6, 233, (1959)

(65) V. M. KULGINA, G.M. DRUGOV, Y.Y. YARZHEMSKII
Dobl. Akad. Nauk SSSR 171, 710, (1966)

(66) V.V. KONDRAT'EVA
Isvec. Akad. Nauk. SSSR 4, 10, (1964)

(67) G. BLASSE, W.L. WANMAKER, J.W. ter VRUGT et A. BRIL
Philips Res. Repts 23, 189, (1968)

ANNEXE

Dépouillement et indexation des spectres X des diverses phases étudiées.

Tableaux I à VIII	: boracites M-Z (M = Mg, Mn, Fe, Cd ; Z = S, Se, Te)
Tableau IX	: hydroxoboracite $Mn_3B_7O_{13}(OH)$
Tableaux X à XII	: sodalites $M_4(BO_2)_6Z$ (M = Zn, Co ; Z = S, Se)
Tableaux XIII et XIV	: boracites $Li_4B_7O_{12}X$ (X = Cl, Br)
Tableaux XV à XXIV	: halogénoborates $M_2B_5O_9X$ (M = Ca, Sr, Ba, Eu, Pb ; X = Cl, Br).

TABLEAU I

Boracite Mg-S

h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o	h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o
0 0 2	6,0	6,0	7	2 2 10	1,161	1,164	5
0 2 2	4,24	4,27	6	6 6 6			
2 2 2	3,47	3,49	43	4 6 8	1,120	1,123	4
0 0 4	3,01	3,02	57	0 4 10			
0 2 4	2,68	2,70	47	2 4 10	1,102	1,104	2
2 2 4	2,45	2,47	15	2 8 8	1,0518	1,0529	4
0 4 4	2,12	2,14	23	4 4 10			
1 3 5	2,036	2,044	100	6 6 8	1,0369	1,0373	4
0 0 6	2,007	2,016	5	0 6 10			
2 4 4				3 7 9	1,0257	1,0260	3
0 2 6	1,904	1,912	5	4 8 8	1,0065	1,0080	7
2 2 6	1,818	1,823	14	0 0 12			
4 4 4	1,739	1,746	17	1 5 11	0,9978	0,9977	2
0 4 6	1,673	1,677	13	2 2 12	0,9815	0,9812	5
2 4 6	1,609	1,616	6	3 5 11	0,9718	0,9717	2
1 3 7	1,570	1,575	9	5 7 9			
0 0 8	1,507	1,512	4	0 4 12	0,9560	0,9563	
0 2 8	1,462	1,466	11	2 4 12			
4 4 6				0 8 12	0,9443	0,9446	
0 6 6	1,421	1,425	5	0 8 8			
2 2 8				1 7 11	0,9228	0,9250	
1 5 7	1,391	1,396	5	4 4 12	0,9122	0,9118	
0 4 8	1,347	1,352	9	1 3 13	0,9045	0,9042	
3 5 7	1,324	1,327	2	3 7 11			
2 4 8	1,315	1,319	2	4 8 10			
4 6 6	1,286	1,289	2	0 6 12	0,9017	0,9017	
1 3 9	1,267	1,268	4	4 8 10			
4 4 8	1,233	1,234	13	2 6 12	0,8909	0,8918	
0 2 10	1,184	1,186	4	0 0 14	0,8643	0,8641	
2 6 8				4 6 12			
				0 2 14	0,8558	0,8554	
				6 8 10			
				3 9 11	0,8323	0,8328	

TABLEAU II

Boracite Mn-S							
h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o	h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o
2 0 0	6,05	6,13	9	8 4 4	1,2522	1,2523	8
2 2 0	4,30	4,33	21	8 6 2	1,2033	1,2032	7
2 2 2	3,52	3,54	52	10 2 0			
4 0 0	3,04	3,06	100	10 2 2	1,1802	1,1806	7
4 2 0	2,73	2,74	37	6 6 6			
4 2 2	2,49	2,50	15	10 4 0	1,1389	1,1392	5
4 4 0	2,16	2,16	34	8 6 4			
5 3 1	2,065	2,070	56	10 4 2	1,1202	1,1201	3
6 0 0	2,035	2,045	10	11 3 1	1,0720	1,0720	4
4 4 2				9 7 1			
6 2 0	1,930	1,940	6	10 4 4	1,0680	1,0679	1
6 2 2	1,842	1,849	27	8 8 2			
4 4 4	1,763	1,771	17	10 6 0	1,0523	1,0521	
6 4 0	1,696	1,701	19	8 6 6			
6 4 2	1,633	1,639	4	9 7 3	1,0407	1,0407	
7 3 1	1,590	1,597	4	8 8 4	1,0225	1,0225	
8 0 0	1,528	1,533	4	12 0 0			
8 2 0	1,483	1,487	9	11 5 1	1,0119	1,0120	
6 4 4				12 2 2	0,9951	0,9952	
8 2 2	1,441	1,446	15	10 6 4			
6 6 0				11 5 3	0,9857	0,9855	
7 5 1	1,413	1,416	4	9 7 5			
8 4 2	1,3389	1,3387	4				
9 3 1	1,2862	1,2865	4				

TABLEAU III

Boracite Mn-Se

h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o	h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o
0 0 2	6,1	6,1	10	0 2 10	1,206	1,206	10
2 2 2	3,54	3,55	35	2 6 8			
0 0 4	3,06	3,07	100	6 6 6	1,183	1,183	10
0 2 4	2,74	2,75	75	2 2 10			
2 2 4	2,50	2,51	20	4 6 8	1,141	1,142	10
0 4 4	2,170	2,174	50	0 4 10			
1 3 5	2,077	2,079	60	2 4 10	1,122	1,122	5
2 4 4	2,045	2,050	10	0 8 8	1,086	1,087	25
0 0 6							
0 2 6	1,941	1,944	15	1 7 9	1,074	1,074	5
2 2 6	1,851	1,854	20	1 3 11			
4 4 4	1,773	1,775	30	4 4 10	1,070	1,070	10
0 4 6	1,703	1,705	25	2 8 8			
2 4 6	1,641	1,643	15	6 6 8	1,054	1,054	10
1 3 7	1,599	1,601	10	0 6 10			
0 0 8	1,535	1,537	10	3 7 9	1,043	1,043	5
4 4 6	1,490	1,491	20	2 6 10	1,040	1,039	10
0 2 8				4 8 8	1,025	1,025	20
2 2 8	1,448	1,449	10	0 0 12			
0 6 6				1 5 11	1,015	1,014	5
1 5 7	1,419	1,420	5	4 6 10	0,9978	0,9976	15
0 4 8	1,374	1,375	20	2 2 12			
4 4 6	1,312	1,311	5	5 7 9	0,9883	0,9880	10
1 3 9	1,288	1,289	5	3 5 11			
4 4 8	1,259	1,255	20	0 4 12	0,9725	0,9724	20
0 6 8	1,229	1,230	5				
0 0 10							

TABLEAU IV

Boracite Mn-Te

h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o	h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o
0 0 2	6,1	6,1	48	2 6 8	1,212	1,212	20
0 2 2	4,35	4,37	18	0 2 10			
2 2 2	3,08	3,09	100	1 5 9	1,192	1,195	10
0 2 4	2,75	2,76	81	4 6 8	1,1479	1,1481	20
2 2 4	2,51	2,52	29	0 4 10			
0 4 4	2,18	2,18	77	2 4 10	1,1281	1,1288	15
1 3 5	2,085	2,090	48	0 8 8	1,0929	1,0930	15
2 4 4	2,055	2,061	43	2 8 8	1,0764	1,0763	15
0 0 6				4 4 10			
0 2 6	1,950	1,955	24	6 6 8	1,0600	1,0603	15
2 2 6	1,858	1,864	9	0 6 10			
4 4 4	1,781	1,784	38	3 7 9	1,0482	1,0488	10
0 4 6	1,711	1,714	29	4 8 8	1,0307	1,0305	30
2 4 6	1,649	1,652	23	0 0 12			
1 3 7	1,608	1,609	14	1 5 11	1,0207	1,0199	10
0 0 8	1,544	1,545	18	2 2 12	1,0033	1,0030	20
0 2 8	1,497	1,499	45	4 6 10			
2 2 8	1,453	1,457	18	5 7 9	0,9935	0,9935	10
0 6 6				3 5 11			
1 5 7	1,426	1,427	14	0 4 12	0,9780	0,9776	10
0 4 8	1,380	1,382	52				
2 4 8	1,348	1,349	15				
1 3 9	1,296	1,296	9				
4 4 8	1,261	1,262	31				
0 6 8	1,235	1,236	10				
0 0 10							

TABLEAU V

Boracite Fe-S					
h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)
2 0 0	6,40	6,07	8 4 2	1,3251	1,3252
2 2 0	4,23	4,29	9 3 1	1,2744	1,2732
2 2 2	3,46	3,50	8 4 4	1,2398	1,2396
4 0 0	3,01	3,03	10 2 0	1,1908	1,1910
4 2 0	2,69	2,71	8 6 2		
4 2 2	2,46	2,47	10 2 2	1,1692	1,1687
4 4 0	2,13	2,14	6 6 6		
5 3 1	2,04	2,05	8 6 4	1,1278	1,1277
6 0 0	2,016	2,024	10 4 0		
4 4 2			10 4 2	1,1080	1,1087
6 2 0	1,910	1,920	11 3 1	1,0610	1,0612
6 2 2	1,822	1,831	9 7 1		
4 4 4	1,744	1,753	8 8 2	1,0573	1,0571
6 4 0	1,676	1,684	10 4 4		
6 4 2	1,616	1,623	10 6 0	1,0415	1,0415
7 3 1	1,574	1,581	8 6 6		
8 0 0	1,511	1,518	9 7 3	1,0306	1,0302
8 2 0	1,468	1,472	8 8 4	1,0120	1,0121
6 4 4			12 0 0		
6 6 0	1,426	1,431	11 5 1	1,0018	1,0017
8 2 2			10 6 4	0,9850	0,9851
			12 2 2		

TABLEAU VI

Boracite Fe-Se

h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o	h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o
0 0 2	6,0	6,0	10	0 6 8	1,216	1,217	5
0 2 2	4,28	4,30	5	0 0 10			
2 2 2	3,50	3,51	30	2 6 8	1,194	1,193	5
0 0 4	3,04	3,04	100	0 2 10			
0 2 4	2,719	2,722	80	6 6 6	1,171	1,171	10
2 2 4	2,482	2,485	20	2 2 10			
0 4 4	2,148	2,152	55	4 6 8	1,130	1,130	10
1 3 5	2,054	2,057	55	0 4 10			
0 0 6	2,024	2,029	45	2 4 10	1,111	1,111	5
2 4 4				0 8 8	1,078	1,076	5
0 2 6	1,923	1,925	25	2 8 8	1,061	1,060	10
2 2 6	1,832	1,835	10	4 4 10			
4 4 4	1,754	1,757	30	6 6 8	1,044	1,044	10
0 4 6	1,686	1,688	30	0 6 10			
2 4 6	1,624	1,627	15	3 7 9	1,032	1,032	5
1 3 7	1,583	1,585	5	4 8 8	1,015	1,014	15
0 0 8	1,521	1,521	5	0 0 12			
0 2 8	1,474	1,476	20	1 5 11	1,004	1,004	5
4 4 6				4 6 10	0,9876	0,9875	15
2 2 8	1,433	1,434	10	2 2 12			
0 6 6				5 7 9	0,9780	0,9779	5
1 5 7	1,403	1,405	5	3 5 11			
0 4 8	1,359	1,361	15	0 4 12	0,9624	0,9625	10
3 5 7	1,336	1,336	5	6 8 8			
4 6 6	1,297	1,297	2	2 4 12	0,9508	0,9507	5
1 3 9	1,274	1,276	5	0 8 10			
4 4 8	1,242	1,242	10	4 4 12	0,9180	0,9177	5
				4 8 10	0,9074	0,9072	5
				0 6 12			

TABLEAU VII

Boracite Cd-S

h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o	h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o
2 0 0	6,08	6,24	13	10 4 4	1,0864	1,0865	3
2 2 0	4,34	4,41	23	8 8 2			
2 2 2	3,55	3,60	88	10 6 0	1,0702	1,0704	2
4 0 0	3,08	3,12	100	8 6 6			
4 2 0	2,760	2,791	27	8 8 4	1,0405	1,0403	2
2 2 4	2,523	2,548	29	12 0 0			
4 4 0	2,192	2,206	44	10 6 4	1,0125	1,0125	1
1 3 5	2,092	2,110	16	12 2 2			
6 0 0	2,065	2,080	16	12 4 0	0,9873	0,9869	1
4 4 2				10 8 0			
6 2 0	1,953	1,973	3	12 4 2	0,9748	0,9748	
6 2 2	1,871	1,882	36	8 8 6			
4 4 4	1,790	1,801	11	10 8 2	0,9635	0,9631	
6 4 0	1,720	1,731	20	10 6 6	0,9517	0,9518	
7 3 1	1,616	1,625	3	12 4 4	0,9408	0,9410	
8 0 0	1,552	1,560	4	12 6 0	0,9303	0,9305	
8 2 0	1,507	1,513	6	10 8 4			
6 4 4				12 6 2	0,9205	0,9203	
8 2 2	1,463	1,471	22	14 0 0	0,8916	0,8917	
6 6 0				12 6 4			
8 4 0	1,389	1,395	6	14 2 0			
8 4 2	1,356	1,362	2	10 10 0	0,8828	0,8827	
8 6 0	1,244	1,248	2	10 8 6			
10 0 0				10 10 2	0,8741	0,8740	
8 6 2	1,219	1,224	2	14 2 2			
10 2 0				14 4 0	0,8573	0,8574	
10 2 2	1,195	1,201	2	12 8 2			
8 6 4	1,155	1,159	4	10 10 4			
10 4 0				12 6 6	0,8497	0,8494	
				14 4 2			
				14 4 4	0,8267	0,8267	
				10 8 8			
				14 6 0	0,8199	0,8196	
				10 10 6	0,8129	0,8126	
				14 6 2			
				12 8 6	0,7994	0,7992	
				12 10 0			

TABLEAU VIII

Boracite Cd-Se			
h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o
0 0 2	6,24	6,25	37
0 2 2	4,42	4,42	16
2 2 2	3,60	3,60	62
0 0 4	3,12	3,12	100
0 2 4	2,79	2,79	39
2 2 4	2,55	2,55	18
0 4 4	2,21	2,21	42
1 3 5	2,11	2,11	14
2 4 4 0 0 6	2,081	2,083	13
0 2 6	1,976	1,976	7
2 2 6	1,883	1,884	25
4 4 4	1,804	1,804	12
0 4 6	1,733	1,733	17
1 3 7	1,627	1,627	3
0 0 8	1,563	1,562	4
4 4 6 0 2 8	1,515	1,515	6
2 2 8 0 6 6	1,472	1,473	10
0 4 8	1,397	1,397	7
4 4 8	1,276	1,275	4
0 6 8 0 0 10	1,250	1,250	2
0 2 10 2 6 8	1,225	1,225	3
4 6 8 0 4 10	1,161	1,160	6
4 4 10 2 8 8	1,088	1,087	10
4 6 10 2 2 12	1,0138	1,0137	4

TABLEAU IX

Hydroxoboracite $Mn_3B_7O_{13}(OH)$

h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o	h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o
2 0 0	6,0	6,1	9	8 4 2	1,338	1,334	9
2 2 0	4,30	4,32	43	6 6 4	1,306	1,303	18
2 2 2	3,52	3,53	82	9 3 1	1,286	1,282	5
4 0 0	3,04	3,05	100	8 4 4	1,250	1,248	3
4 2 0	2,72	2,73	43	10 2 0 / 8 6 2	1,1995	1,1992	2
4 2 2	2,48	2,49	46				
4 4 0	2,15	2,16	36	10 2 2 / 6 6 6	1,7660	1,7680	1
5 3 1	2,063	2,067	61				
6 0 0 / 4 2 2	2,032	2,038	34	10 4 0 / 8 6 4	1,1358	1,1355	
6 2 0	1,928	1,933	8	10 4 2	1,1160	1,1164	
6 2 2	1,840	1,843	50	8 8 2 / 10 4 4	1,0650	1,0645	
4 4 4	1,759	1,765	17				
6 4 0	1,688	1,695	27	10 6 0 / 8 6 6	1,0484	1,0487	
6 4 2	1,629	1,634	22				
7 3 1	1,588	1,592	6	9 7 3	1,0344	1,0373	
6 4 4 / 8 2 0	1,477	1,483	16	8 8 4 / 12 0 0	1,0210	1,0192	
6 6 0 / 8 2 2	1,438	1,441	33	12 2 0	1,0057	1,0053	
				12 2 2 / 10 6 4	0,9920	0,9919	

TABLEAU X

Sodalite $Zn_4(BO_2)_6S$

h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o	h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o
0 1 1	5,34	5,39	9	1 3 6	1,126	1,125	2
0 0 2	3,78	3,81	28	4 4 4	1,099	1,102	7
1 1 2	3,07	3,11	90	0 1 7	1,079	1,079	13
0 2 2	2,676	2,699	20	1 2 7	1,038	1,038	40
0 1 3	2,396	2,414	45	2 4 6	1,020	1,020	2
2 2 2	2,215	2,204	5	0 3 7	1,003	1,002	5
1 2 3	2,027	2,040	42	2 3 7	0,9696	0,9696	17
0 0 4	1,899	1,908	19	1 5 6			
1 1 4	1,787	1,799	100	1 1 8	0,9399	0,9398	34
0 2 4	1,696	1,707	13	1 4 7			
2 3 3	1,619	1,627	11	0 2 8	0,9255	0,9258	8
2 2 4	1,550	1,558	36	4 4 6			
0 1 5	1,489	1,497	17	3 5 6	0,9122	0,9125	9
1 3 4				2 2 8	0,8997	0,8997	8
1 2 5	1,397	1,393	18	1 3 8			
0 4 4	1,344	1,349	14	0 5 7	0,8872	0,8875	19
0 3 5	1,304	1,309	23	3 4 7			
0 0 6	1,267	1,272	41	2 6 6	0,8758	0,8758	1
1 1 6	1,233	1,238	24	2 5 7	0,8646	0,8645	14
2 3 5				0 4 8	0,8537	0,8536	8
0 2 6	1,203	1,207	5	3 3 8	0,8431	0,8431	11
1 4 5	1,173	1,178	36	0 1 9			
2 2 6	1,146	1,151	3	2 4 8	0,8330	0,8330	16
				1 6 7	0,8234	0,8233	24
				4 5 7			
				0 3 9	0,8050	0,8048	59
				1 5 8			

TABLEAU XI

Sodalite $Zn_4(BO_2)_6Se$							
h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o	h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o
0 1 1	5,4	5,4	17	2 4 6	1,026	1,026	1
0 0 2	3,84	3,84	3	1 5 6 / 2 3 7	0,9754	0,9757	10
1 1 2	3,13	3,13	100	4 5 5			
0 2 2	2,71	2,71	27	1 4 7 / 1 1 8	0,9455	0,9457	13
0 1 3	2,43	2,43	3	4 4 6 / 0 2 8	0,9311	0,9317	7
2 2 2	2,22	2,18	1	3 5 6	0,9179	0,9183	2
1 2 3	2,053	2,053	35	2 2 8 / 0 6 6	0,9048	0,9054	3
0 0 4	1,923	1,921	12	1 3 8 / 3 4 7 / 0 5 7	0,8929	0,8931	12
1 1 4 / 0 3 3	1,808	1,811	94	2 5 7	0,8697	0,8699	4
0 2 4	1,717	1,718	8	0 4 8	0,8588	0,8590	3
2 3 3	1,638	1,638	2	3 3 8 / 0 1 9	0,8481	0,8485	3
2 2 4	1,568	1,568	14	2 4 8	0,8380	0,8383	4
1 3 4 / 0 1 5	1,507	1,507	15	5 5 6 / 1 2 9 / 1 6 7	0,8282	0,8285	20
1 2 5	1,402	1,403	4	4 6 6	0,8186	0,8190	1
0 4 4	1,358	1,358	6				
0 3 5 / 3 3 4	1,317	1,317	5				
2 4 4 / 0 0 6	1,280	1,280	20				
2 3 5 / 1 1 6	1,246	1,246	21				
0 2 6	1,221	1,215	1				
1 4 5	1,185	1,185	14				
2 2 6	1,158	1,158	3				
1 3 6	1,133	1,133	2				
4 4 4	1,108	1,109	1				
3 4 5 / 0 1 7 / 0 5 5 / 1 2 7 / 2 5 5 / 3 3 6	1,086	1,086	1				
	1,045	1,045	20				

TABLEAU XII

Sodalite $Co_4(BO_2)_6S$					
h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)
0 1 1	5,33	5,38	0 1 5	1,491	1,494
0 0 2	3,91	3,81	0 4 4	1,349	1,347
1 1 2	3,09	3,11	0 3 5	1,310	1,307
0 2 2	2,68	2,69	0 0 6	1,273	1,270
0 1 3	2,39	2,40	1 1 6	1,241	1,236
2 2 2	2,19	2,19	1 4 5	1,179	1,176
1 2 3	2,03	2,03	2 2 6	1,148	1,148
0 0 4	1,900	1,905	1 3 6	1,123	1,123
1 1 4 0 3 3	1,790	1,796	4 4 4	1,100	1,099
0 2 4	1,699	1,703	0 1 7	1,079	1,077
2 3 3	1,618	1,624	1 2 7	1,040	1,037
2 2 4	1,550	1,555	2 4 6	1,014	1,018

TABLEAU XIII

Boracite $Li_4B_7O_{12}Cl$

h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o	h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o
2 0 0	6,02	6,07	10	9 7 1 / 11 3 1	1,062	1,062	2
2 2 0	4,26	4,29	3				
2 2 2	3,48	3,50	100	8 6 6 / 10 6 0	1,043	1,042	2
4 0 0	3,02	3,03	5				
4 2 0	2,70	2,71	43	10 6 2	1,028	1,027	2
4 2 2	2,47	2,48	22	8 8 4 / 12 0 0	1,013	1,013	3
4 4 0	2,139	2,148	6				
5 3 1	2,045	2,054	74	11 5 1	1,002	1,002	1
6 0 0 / 4 4 2	2,025	2,025	3	12 2 2 / 10 6 4	0,9862	0,9858	3
6 2 0	1,916	1,921	4	11 5 3 / 9 7 5	0,9767	0,9762	2
6 2 2	1,826	1,832	2				
4 4 4	1,750	1,754	5	12 4 0	0,9613	0,9608	1
6 4 0	1,680	1,685	4	12 4 2 / 10 8 0 / 8 8 6	0,9490	0,9490	2
6 4 2	1,619	1,624	7				
7 3 1	1,576	1,582	6				
8 0 0	1,515	1,519	1	10 8 2	0,9380	0,9377	
8 2 0 / 6 4 4	1,468	1,473	10	11 7 1	0,9291	0,9294	
				12 4 4	0,9168	0,9161	
7 5 1	1,400	1,403	4	10 8 4 / 12 6 0	0,9062	0,9059	
6 6 2	1,390	1,394	2				
8 4 0	1,354	1,358	1	12 6 4 / 14 0 0	0,8683	0,8681	
7 5 3	1,328	1,334	1				
8 4 2	1,323	1,326	1	14 2 0 / 10 8 6 / 10 10 0	0,8592	0,8594	
6 6 4	1,293	1,295	2				
9 3 1	1,271	1,274	3				
8 4 4	1,237	1,240	6	14 2 2 / 10 10 2	0,8509	0,8509	
8 6 0 / 10 0 0	1,212	1,215	1				
				12 8 0	0,8428	0,8427	
8 6 2 / 10 2 0	1,189	1,191	3	14 4 2 / 12 6 6 / 10 10 4	0,8270	0,8270	
6 6 6 / 10 2 2	1,167	1,169	6				
				13 7 1	0,8212	0,8213	
8 6 4 / 10 4 0	1,126	1,128	2	12 8 4	0,8122	0,8121	
				13 7 3 / 11 9 5	0,8067	0,8067	
				10 10 6 / 14 6 2	0,7911	0,7911	

TABLEAU XIV

Boracite $Li_4B_7O_{12}Br$

h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o	h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o
2 0 0	6,02	6,10	5	10 4 2	1,114	1,114	3
2 2 0	4,26	4,31	10	8 8 0	1,078	1,078	1
2 2 2	3,49	3,52	100	10 4 4 / 8 8 2	1,062	1,062	4
4 0 0	3,02	3,05	30				
4 2 0	2,70	2,72	80	10 6 0 / 8 6 6	1,046	1,046	4
4 2 2	2,47	2,49	34				
4 4 0	2,14	2,15	15	10 6 2	1,031	1,031	5
5 3 1	2,05	2,06	42	12 0 0 / 8 8 4	1,017	1,017	5
6 0 0 / 4 4 2	2,02	2,03	9				
				11 5 1	1,007	1,006	1
6 2 0	1,91	1,92	14	12 2 2 / 10 6 4	0,9898	0,9895	3
6 2 2	1,829	1,839	6				
4 4 4	1,751	1,760	11	11 5 3 / 9 7 5	0,9798	0,9799	1
6 4 0	1,684	1,691	9				
6 4 2	1,622	1,630	23	12 4 0	0,9644	0,9645	2
7 3 1	1,581	1,588	4	10 8 0 / 12 4 2 / 8 8 6	0,9527	0,9527	1
8 0 0	1,517	1,525	3				
8 2 0 / 6 4 4	1,473	1,479	20				
				10 8 2	0,9414	0,9412	
6 6 0 / 8 2 2	1,432	1,437	2	10 6 6	0,9302	0,9302	
				12 4 4	0,9194	0,9196	
7 5 1	1,403	1,408	2	12 6 0 / 10 8 4	0,9095	0,9093	
6 6 2	1,392	1,399	5				
8 4 0	1,358	1,364	5	12 6 2	0,8993	0,8994	
8 4 2	1,326	1,331	4	8 8 2	0,8806	0,8804	
9 3 1	1,274	1,278	2	12 6 4 / 14 0 0	0,8712	0,8714	
8 4 4	1,241	1,245	9				
8 6 0 / 10 0 0	1,215	1,220	2	14 2 0			
				10 10 0 / 10 8 6	0,8627	0,8627	
8 6 2 / 10 2 0	1,193	1,196	10				
				14 2 2 / 10 10 2	0,8539	0,8542	
6 6 6 / 10 2 2	1,170	1,173	11				
				12 8 0	0,8457	0,8460	
8 6 4 / 10 4 0	1,130	1,132	5	14 4 2 / 12 8 2	0,8378	0,8379	
				10 10 4 / 12 6 6 / 14 4 2	0,8300	0,8301	

TABLEAU XV

$Ca_2B_5O_9Cl$							
h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o	h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o
2 0 0	5,62	5,63	100	3 3 1	2,436	2,434	5
0 2 0	5,56	5,56	100	3 1 2	2,363	2,358	5
1 0 1	5,50	5,50	70	1 3 2	2,348	2,351	5
2 2 0	3,96	3,96	40	4 2 1	2,335	2,333	5
2 1 1	3,92	3,92	10	2 4 1	2,322	2,319	5
3 1 0	3,56	3,56	5	4 3 0	2,240	2,242	2
2 2 1	3,355	3,356	5	3 2 3	2,214	2,217	10
3 0 1	3,227	3,224	40	2 3 3	2,211	2,209	10
0 3 1	3,197	3,197	60	5 0 1	2,123	2,121	10
0 0 2	3,157	3,150	10	4 3 1	2,113	2,113	10
3 2 0	3,116	3,112	15	3 4 1	2,103	2,106	20
2 3 0	3,101	3,098	15	5 2 0	2,086	2,087	20
1 1 2	2,928	2,927	25	1 0 3	2,067	2,064	40
4 0 0	2,815	2,815	90	1 4 2	2,053	2,051	20
0 4 0	2,783	2,782	100	1 1 3	2,032	2,030	15
2 0 2	2,744	2,749	40	3 3 2	2,027	2,023	15
2 1 2	2,668	2,669	15	5 2 1	1,984	1,982	20
4 2 0	2,511	2,512	20	2 5 1	1,966	1,966	30
1 4 1	2,484	2,483	30	2 4 2	1,957	1,956	30
2 2 2	2,468	2,465	10	2 1 3	1,937	1,937	40
				5 3 1	1,843	1,841	25

TABLEAU XVI

$Ca_2B_5O_9Br$

h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o	h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o
2 0 0	5,7	5,7	5	2 4 0	2,523	2,523	25
0 2 0	5,6	5,6	5	1 4 1	2,503	2,505	10
1 0 1	5,50	5,51	15	2 2 2	2,473	2,474	1
0 1 1	5,48	5,49	20	3 3 1	2,456	2,457	1
2 1 1	3,96	3,95	10	3 1 2	2,365	2,369	10
1 2 1	3,93	3,94	10	1 3 2	2,358	2,358	10
3 1 0	3,59	3,59	1	3 4 0	2,259	2,261	1
1 3 0	3,54	3,56	1	5 0 1	2,143	2,143	10
2 2 1	3,378	3,378	1	4 3 1	2,134	2,134	10
3 0 1	3,254	3,252	30	3 4 1	2,126	2,127	10
0 3 1	3,224	3,222	30	0 5 1	2,118	2,119	10
3 2 0	3,147	3,148	1	4 0 2	2,108	2,112	10
3 1 1	3,122	3,124	3	5 1 1	2,104	2,105	5
1 3 1	3,095	3,100	2	1 5 1	2,082	2,083	5
1 1 2	2,919	2,928	20	4 1 2	2,071	2,075	5
4 0 0	2,848	2,849	100	0 1 3	2,057	2,062	1
0 4 0	2,813	2,814	100	3 3 2	2,032	2,035	10
2 3 1	2,804	2,805	5	1 1 3	2,025	2,029	5
2 0 2	2,754	2,754	5				
0 2 2	2,744	2,746	15				
2 1 2	2,673	2,675	1				
3 3 0	2,668	2,669	1				
4 2 0	2,541	2,542	25				
4 1 1	2,531	2,529	10				

TABLEAU XVII

$Sr_2B_5O_9Cl$							
h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o	h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o
2 0 0	5,7	5,7	50	0 2 2	2,817	2,818	15
0 2 0	5,65	5,65	60	1 4 0	2,746	2,746	8
2 1 0	5,08	5,08	5	1 2 2	2,735	2,735	10
1 2 0	5,06	5,07	5	4 1 1	2,538	2,540	10
1 1 1	5,04	5,05	5	1 4 1	2,531	2,530	10
2 2 0	4,01	4,01	100	2 2 2	2,526	2,525	15
2 2 1	3,43	3,41	2	3 3 1	2,476	2,474	2
3 0 1	3,27	3,28	8	1 3 2	2,408	2,406	2
0 3 1	3,26	3,26	8	3 4 0	2,269	2,268	5
0 0 2	3,247	3,249	8	2 3 2	2,258	2,260	3
3 2 0	3,152	3,151	8	5 0 1	2,147	2,148	2
1 3 1	3,137	3,136	10	4 0 2	2,139	2,140	2
1 1 2	3,015	3,011	2	1 0 3	2,127	2,128	3
4 0 0	2,850	2,845	25	5 2 0	2,111	2,112	3
3 2 1	2,836	2,835	30	1 5 1	2,100	2,101	10
2 3 1	2,830	2,831	25	1 1 3	2,091	2,091	
2 0 2	2,824	2,821	8	2 5 1	2,000	2,001	
				1 2 3	1,988	1,991	

TABLEAU XVIII

$Sr_2B_5O_9Br$

h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o	h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o
2 0 0	5,7	5,7	20	3 3 0	2,696	2,697	5
0 2 0	5,65	5,69	100	4 1 1	2,559	2,560	55
0 1 1	5,63	5,63	100	2 4 0	2,549	2,551	20
2 1 0	5,13	5,13	6	2 2 2	2,529	2,529	15
1 2 0	5,10	5,10	6	3 1 2	2,417	2,418	10
1 1 1	5,06	5,06	5	1 3 2	2,412	2,410	10
2 2 0	4,05	4,04	20	2 4 1	2,377	2,374	2
2 1 1	4,01	4,02	5	4 3 0	2,292	2,292	5
1 3 0	3,602	3,605	2	2 3 2	2,265	2,265	2
2 2 1	3,437	3,432	2	5 2 0	2,133	2,132	20
3 0 1	3,304	3,298	35	0 1 3	2,122	2,122	20
0 3 1	3,275	3,275	35	4 1 2	2,114	2,113	20
0 0 2	3,236	3,240	10	1 4 2	2,103	2,103	15
3 2 0	3,174	3,179	25	1 1 3	2,084	2,086	5
3 1 1	3,169	3,169	20	3 3 2	2,073	2,077	5
1 1 2	3,007	3,008	15	5 2 1	2,027	2,025	10
4 0 0	2,877	2,874	70	2 5 1	2,014	2,013	10
3 2 1	2,853	2,854	80	2 4 2	2,006	2,005	10
0 2 2	2,818	2,816	40	2 1 3	1,995	1,991	10
1 2 2	2,735	2,735	20	1 2 3	1,988	1,989	10

TABLEAU XIX

$Ba_2B_5O_9Cl$			
h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o
1 0 1	5,7	5,7	45
2 1 0	5,17	5,17	7
2 1 1	4,08	1,08	95
2 2 1	3,44	3,48	1
3 0 1	3,34	3,34	25
0 3 1	3,324	3,325	18
1 1 2	3,083	3,083	10
4 0 0	2,895	2,895	75
0 4 0	2,879	2,879	100
2 1 2	2,801	2,800	10
3 3 0	2,725	2,721	2
4 2 0	2,585	2,586	25
2 4 0	2,578	2,578	25
1 3 2	2,457	2,458	2
4 3 0	2,311	2,311	7
4 0 2	2,184	2,184	27
0 4 2	2,177	2,178	20
4 1 2	2,146	2,146	15
1 4 2	2,141	2,110	10
3 3 2	2,107	2,107	2
5 2 1	2,044	2,044	25
2 4 2	2,038	2,038	35
3 0 3	1,923	1,924	5
5 3 1	1,9005	1,9005	5
6 1 1	1,8302	1,8302	7
3 2 3	1,8248	1,8251	5
5 2 2	1,8061	1,8055	2
5 4 1	1,7420	1,7418	2
4 4 2	1,7402	1,7404	7

TABLEAU XX

$Ba_2B_5O_9Br$

h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o	h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o
1 0 1	5,7	5,7	100	1 4 0	2,805	2,806	45
2 1 0	5,20	5,19	13	1 2 2	2,790	2,787	30
1 1 1	5,15	5,15	5	3 3 0	2,735	2,725	15
2 2 0	4,10	4,11	65	4 2 0	2,602	2,602	30
2 1 1	4,09	4,09	30	1 4 1	2,583	2,581	35
3 1 0	3,68	3,69	6	3 3 1	2,530	2,533	10
1 3 0	3,66	3,65	12	3 1 2	2,462	2,460	15
2 2 1	3,49	3,50	2	4 3 0	2,324	2,323	15
3 0 1	3,35	3,35	55	0 0 3	2,208	2,208	15
0 3 1	3,33	3,33	25	5 0 1	2,199	2,199	30
0 0 2	3,31	3,31	10	4 3 1	2,193	2,193	25
3 2 0	3,224	3,237	30	1 0 3	2,170	2,170	25
3 1 1	3,218	3,217	30	4 1 2	2,150	2,150	20
1 3 1	3,202	3,201	20	1 4 2	2,141	2,142	10
1 1 2	3,071	3,071	6	1 1 3	2,132	2,131	5
4 0 0	2,914	2,914	70	3 3 2	2,109	2,109	2
3 2 1	2,899	2,900	85	5 2 1	2,055	2,053	35
0 4 0	2,890	2,890	70	4 2 2	2,046	2,046	20
2 0 2	2,880	2,880	20	2 1 3	2,033	2,033	10
0 2 2	2,874	2,872	20				

TABLEAU XXI

$Eu_2B_5O_9Cl$			
h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o
0 1 1	5,61	5,61	80
1 1 1	5,02	5,03	10
2 1 1	3,99	3,99	100
1 2 1	3,97	3,98	100
3 1 0	3,58	3,59	2
1 3 0	3,56	3,57	2
3 0 1	3,28	3,27	30
0 3 1	3,25	3,25	30
0 0 2	3,23	3,23	10
3 1 1	3,14	3,14	10
1 3 1	3,13	3,13	10
4 0 0	2,84	2,84	65
0 4 0	2,82	2,82	70
1 4 0	2,739	2,740	20
4 2 0	2,538	2,538	20
2 4 0	2,527	2,528	30
3 3 1	2,472	2,468	5
1 3 2	2,398	2,398	5
3 4 0	2,263	2,264	3
3 2 2	2,256	2,254	10
4 3 1	2,141	2,140	15
0 5 1	2,133	2,133	15
5 2 0	2,110	2,109	10
1 5 1	2,096	2,096	25
5 2 1	2,004	2,004	25
2 5 1	1,997	1,997	30
3 0 3	1,875	1,873	10
1 6 0	1,857	1,857	25

TABLEAU XXII

$Eu_2B_5O_9Br$

h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o	h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o
0 2 0	5,65	5,67	100	0 2 2	2,805	2,802	25
1 0 1	5,61	5,61	50	4 1 0	2,777	2,777	20
2 1 0	5,11	5,11	10	1 4 0	2,753	2,753	15
1 2 0	5,09	5,08	7	2 1 2	2,730	2,726	15
1 1 1	5,04	5,03	5	3 3 0	2,689	2,687	5
2 2 0	4,03	4,03	40	4 1 1	2,553	2,550	30
2 1 1	4,00	4,00	10	2 4 0	2,541	2,542	35
2 2 1	3,42	3,42	5	1 4 1	2,533	2,532	40
3 0 1	3,29	3,29	30	3 3 1	2,480	2,480	8
0 3 1	3,27	3,26	15	1 3 2	2,401	2,399	7
0 0 2	3,23	3,22	5	3 4 0	2,277	2,277	12
2 3 0	3,157	2,156	30	3 2 2	2,260	2,259	8
1 3 1	3,144	3,147	15	5 0 1	2,159	2,159	17
1 1 2	2,999	2,992	32	4 3 1	2,151	2,152	20
4 0 0	2,864	2,864	35	3 4 1	2,147	2,147	8
0 4 0	2,838	2,837	40	5 1 1	2,119	2,120	15
2 3 1	2,833	2,834	55	1 5 1	2,104	2,104	10
2 0 2	2,811	2,808	25	1 4 2	2,093	2,095	8
				3 3 2	2,066	2,064	5
				4 4 0	2,015	2,015	20
				2 5 1	2,004	2,005	20
				2 4 2	1,998	1,996	25

TABLEAU XXIII

$Pb_2B_5O_9Cl$

h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o	h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o
0 1 1 0 2 0	5,68	5,66	60	2 3 3 1 6 1	1,785	1,786	10
1 1 1 1 2 0	5,09	5,06	10	2 6 0 2 5 2	1,767	1,767	2
1 2 1 2 2 0	4,01	4,00	80	4 5 0 4 1 3			
0 0 2 0 3 1	3,24	3,26	30	4 4 2 4 5 1	1,706	1,706	7
1 3 1 2 3 0	3,12	3,13	20	3 3 3 3 6 0	1,686	1,687	3
2 3 1 0 4 0	2,81	2,83	100	0 0 4 0 6 2	1,632	1,632	4
1 1 2 1 4 0	2,728	2,745	15	3 6 1 1 0 4	1,617	1,617	4
2 2 2 1 4 1	2,543	2,531	30	1 6 2 2 0 4			
2 4 0 3 3 1	2,461	2,470	5	3 4 0 0 5 3	1,568	1,569	6
2 3 2 3 4 0	2,253	2,264	8	2 6 2 0 7 1			
0 4 2 0 5 1	2,130	2,139	20	4 6 0 1 2 4			
3 4 1 1 1 3				5 1 3 4 5 2	1,5545	1,5549	7
1 4 2 2 5 1	2,095	2,102	15	1 7 1 5 5 1			
2 5 0 1 1 3				2 7 0 2 2 4			
1 4 2 2 5 1	1,994	2,001	50	5 2 3 2 7 1	1,5128	1,5127	3
2 4 0 3 3 3	1,885	1,886	20	3 0 4 3 6 2	1,4998	1,4994	2
2 6 0 1 1 3				2 3 4 3 5 3	1,4494	1,4494	4
1 4 2 2 5 1	1,855	1,861	15	3 7 1 5 6 0			
2 6 0							

TABLEAU XXIV

$Pb_2B_5O_9Br$

h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o	h k l	$d_{obs.}$ (Å)	$d_{calc.}$ (Å)	I/I_o
0 1 1	5,7	5,7	10	4 2 0	2,569	2,569	45
1 2 0	5,12	5,12	100	1 4 1	2,557	2,555	45
1 1 1	5,09	5,09	17	2 2 2	2,495	2,498	7
2 2 0	4,06	4,05	10	1 3 2	2,426	2,426	7
2 1 1	4,04	4,04	100	3 4 0	2,293	2,293	7
3 0 1	3,308	3,306	55	2 3 2	2,278	2,278	5
0 3 1	3,297	3,295	55	3 4 1	2,163	2,163	32
0 0 2	3,270	3,268	10	1 0 3	2,141	2,140	17
3 1 1	3,175	3,176	45	2 5 0	2,128	2,126	22
1 3 1	3,163	3,167	45	4 1 2	2,121	2,121	20
1 1 2	3,030	3,031	5	1 4 2	2,115	2,116	15
4 0 0	2,874	2,874	70	1 1 3	2,104	2,104	10
3 2 1	2,862	2,862	100	3 3 2	2,080	2,083	5
0 2 2	2,836	2,837	75	4 4 0	2,025	2,027	35
4 1 0	2,787	2,787	12	4 2 2	2,0198	2,0194	20
1 4 0	2,775	2,776	10	2 4 2	2,0148	2,0159	25
1 2 2	2,755	2,755	17	2 1 3	2,0057	2,0064	15

Vu et approuvé,
TALENCE, le

Pour le Président de l'Université
de Bordeaux I.